

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3728278 A1

⑰ Aktenzeichen: P 37 28 278.6  
⑱ Anmeldetag: 25. 8. 87  
⑲ Offenlegungstag: 23. 6. 88

⑮ Int. Cl. 4:  
C07D 231/22

C 07 D 401/04  
C 07 D 405/04  
C 07 D 409/04  
C 07 D 417/04  
C 07 D 521/00  
A 01 N 43/56  
A 01 N 43/78  
A 01 N 43/78  
A 01 N 57/12  
C 07 F 9/38

DE 3728278 A1

⑮ // (C07D 233/70,307:52,333:20,335:02,213:36,277:64)(A01N 43/56,47:36,43:30,43:68,43:707,47:38,43:40,39:02,37:34,43:88,37:22,47:10,37:10)

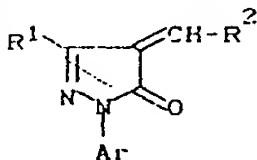
⑳ Innere Priorität: ⑳ ㉑ ㉒  
17.12.86 DE 36 43 148.6

㉓ Anmelder:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

㉔ Erfinder:  
Gehring, Reinhold, Dr., 5600 Wuppertal, DE; Lindig, Markus, Dr., 4010 Hilden, DE; Wroblowsky, Heinz-Jürgen, Dr., 4018 Langenfeld, DE; Santel, Hans-Joachim, Dr., 5090 Leverkusen, DE; Schmidt, Robert R., Dr., 5060 Bergisch Gladbach, DE; Brandes, Wilhelm, Dipl.-Landw. Dr., 5653 Leichlingen, DE; Strang, Harry, Dr., 4000 Düsseldorf, DE

⑤4 Herbizide und fungizide Mittel auf Basis von substituierten Pyrazolin-5-on Derivaten

Die Erfindung betrifft herbizide und fungizide Verwendung von teilweise bekannten substituierten Pyrazolin-5-on Derivaten der Formel (I)



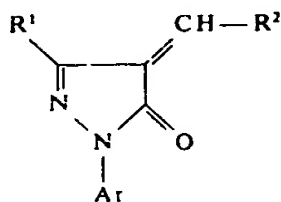
in welcher  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und Ar die in der Beschreibung gegebenen Bedeutungen haben, und die noch neuen Stoffe.

Die teilweise bekannten Verbindungen der Formel (I) können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so z. B. indem man geeignete 4-(N,N-Dimethylamino)methylen-pyrazolin-5-on Derivate mit Ammoniak oder mit geeigneten Hydroxylaminen oder mit geeigneten Aminen umsetzt. Man kann auch geeignete 4-Formel-pyrazolin-5-on Derivate mit geeigneten Aminen umsetzen.

DE 3728278 A1

## Patentansprüche

1. Herbizide und fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem substituierten Pyrazolin-5-on Derivat der Formel (I)



(I)

in welcher

$R^1$  für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkenyl oder Alkynyl, Halogenalkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfonylalkyl, Alkylsulfinylalkyl, Alkoxy-carbonylalkyl, Dialkoxy(thio)phosphoryl-alkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Arylalkyl, Aryloxyalkyl oder Arylthioalkyl oder für einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus, oder für Heterocyclalkyl oder für die Gruppierungen  $-NH-CO-R^{10}$  oder  $-CO-O-R^{11}$  steht, worin

$R^{10}$  und  $R^{11}$  jeweils unabhängig voneinander für Alkyl oder Aryl stehen,

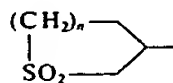
$R^2$  für die Gruppierungen  $-NHR^3$ ,  $-NR^4R^5$  oder  $-NHR^6$  steht, worin  $R^3$  für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkoxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,  $R^4$  für Alkyl steht,

$R^5$  für Alkyl steht oder

$R^4$  und  $R^5$  gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, für einen heterocyclischen Ring, der weitere Heteroatome enthalten kann, stehen,

$R^6$  für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und

Ar für gegebenenfalls substituiertes Aryl, einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebenenfalls anellierten Heterocyclus oder die Gruppe



steht, wobei

$n$  für die Zahlen 1 oder 2 steht, und deren Salze,

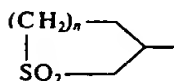
ausgenommen die Verbindungen 1-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-4-piperidino-methylen-pyrazolin-5-on, 1-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-4-morpholino-methylen-pyrazolin-5-on, 1-(4-Chlorphenyl)-4-[4-(fluorphenylamino)-methylen]-3-methyl-pyrazolin-5-on und 1-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-4-aminomethylen-pyrazolin-5-on.

2. Herbizide und fungizide Mittel gemäß Anspruch 1, worin in der Formel (I)

$R^1$  für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Substituenten unsubstituiertes Phenyl oder einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl genannt seien und wobei als Phenylsubstituenten die unter Ar aufgeführten Arylsubstituenten infrage kommen;  $R^1$  weiterhin für Halogenalkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 10 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, Alkylthioalkyl, Alkylsulfonylalkyl oder Alkylsulfinylalkyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, Alkoxy-carbonylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, einen 5- oder 6gliedrigen, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituierten Heterocyclus, insbesondere Furanyl, Thienyl; Furanylmethyl, Thienylmethyl oder

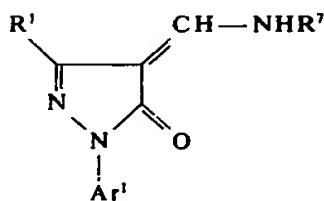
$R^1$  weiterhin für jeweils im Arylteil gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl, Arylalkyl, Aryloxyalkyl oder Arylthioalkyl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei als Arylsubstituenten die unter Ar aufgeführten Arylsubstituenten infrage kommen  $R^1$  weiterhin für die Gruppierungen  $-NH-CO-R^{10}$  oder  $-CO-O-R^{11}$  steht, worin

- $R^{10}$  und  $R^{11}$  jeweils unabhängig voneinander für  $C_1$ – $C_4$ -Alkyl oder Phenyl stehen, für die Gruppierungen –  $NHR^3$ , –  $NR^4R^5$  oder –  $NHOR^6$  steht, worin
- $R^3$  für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 12 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Halogenalkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 10 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkoxy- oder Alkylteil, für gegebenenfalls einfach bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aralkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil und 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil, für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Arylsubstituenten jeweils infrage kommen: Halogen, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil,  $C_1$ – $C_4$ -Alkoxy und Halogen- $C_1$ – $C_4$ -alkyl,
- $R^4$  für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
- $R^5$  für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht oder
- $R^4$  und  $R^5$  gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, für einen heterocyclischen 5- oder 6gliedrigen Ring, der Sauerstoff, Schwefel und/oder Stickstoff als weitere Heteroatome enthalten kann, stehen,
- $R^6$  für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 12 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Halogenalkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 10 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, für gegebenenfalls einfach bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aralkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil und 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil steht, wobei als Arylsubstituenten Halogen,  $C_1$ – $C_4$ -Alkyl, Halogen- $C_1$ – $C_4$ -alkyl und Nitro infrage kommen, und
- Ar für gegebenenfalls einfach bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Arylsubstituenten infrage kommen: Halogen; Nitro; Cyano; Carboxyl; Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  $C_1$ – $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ – $C_4$ -Alkoxy; oder  $C_1$ – $C_4$ -Alkylthio;  $C_3$ – $C_3$ -Alkinyloxy; Halogen- $(C_1$ – $C_4)$ -alkyl, Halogen- $(C_1$ – $C_4)$ -alkoxy oder Halogen- $(C_1$ – $C_4)$ -alkylthio mit jeweils 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen; Phenyl;  $C_1$ – $C_4$ -Alkylsulfonyl und Halogen- $(C_1$ – $C_4)$ -alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen; und Di- $(C_1$ – $C_4)$ -alkylamino für einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebenenfalls anellierten ögliedrigen, aromatischen Heterocyclen, welcher wenigstens ein Stickstoffatom enthält und wobei als Substituenten die oben bei Ar aufgeführten Arylsubstituenten infrage kommen, oder für die Gruppe



steht, wobei  
 $n$  für die Zahlen 1 oder 2 steht, und deren Salze, ausgenommen die bei der Formel (I) aufgezählten Verbindungen.

3. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern oder Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 und 2 auf Unkräuter oder Pilze oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
4. Verwendung von substituierten Pyrazolin-5-on Derivaten der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 und 2 zur Bekämpfung von Unkräutern oder Pilzen.
5. Verfahren zur Herstellung von herbiziden oder fungiziden Mitteln zur Bekämpfung von Unkräutern oder Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 und 2 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.
6. Substituierte Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (I)



(Ia)

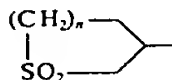
in welcher

$R^1$  für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkenyl oder

Alkynyl steht, wobei als Substituenten unsubstituiertes Phenyl oder einfach bis dreifach gleich oder verschieden substituiertes Phenyl infrage kommen und wobei als Phenylsubstituenten die unter Ar aufgeführten Arylsubstituenten infrage kommen; R<sup>1</sup> weiterhin für Halogenalkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfonylalkyl, Alkylsulfinylalkyl, Alkoxy-carbonylalkyl oder Dialkoxy(thio)phosphoryl-alkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl, Aryloxyalkyl oder Arylthioalkyl oder für einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus oder für Heterocyclalkyl oder für die Gruppierungen —NH—CO—R<sup>10</sup> oder —CO—O—R<sup>11</sup> steht, worin R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> jeweils unabhängig voneinander für Alkyl oder Aryl stehen,

R<sup>7</sup> für Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkoxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und

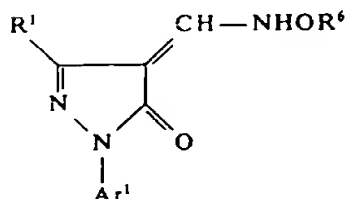
Ar<sup>1</sup> für substituiertes Aryl, einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebenenfalls anellierten Heterocyclus oder für die Gruppe



steht, wobei

n für die Zahlen 1 oder 2 steht, und deren Salze,

ausgenommen die Verbindungen 1-(4-(Bromphenyl)-3-methyl-4-methylamino-methyliden-pyrazolin-5-on und 1-(4-chlorphenyl)-4-[(4-fluorphenylamino)-methylen]-3-methyl-pyrazolinon-5-on.  
7. Substituierte Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (Ib)



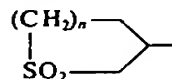
(Ib)

in welcher

R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkenyl oder Alkynyl, Halogenalkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfonylalkyl, Alkylsulfinylalkyl, Alkoxy-carbonylalkyl, Dialkoxy(thio)phosphoryl-alkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl, Aryloxyalkyl oder Arylthioalkyl oder für einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus oder für Heterocyclalkyl oder für die Gruppierungen —NH—CO—R<sup>10</sup> oder —CO—O—R<sup>11</sup> steht, worin R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> jeweils unabhängig voneinander für Alkyl oder Aryl stehen,

R<sup>6</sup> für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl steht, und

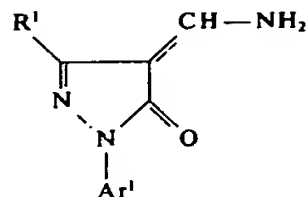
Ar<sup>1</sup> für substituiertes Aryl, einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebenenfalls anellierten Heterocyclus oder für die Gruppe



steht, wobei

n für die Zahlen 1 oder 2 steht, und deren Salze.

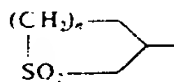
8. Substituierte Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (Ic)



(Ic)

in welcher

- $R^I$  für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkenyl oder Alkynyl, Halogenalkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfonylalkyl, Alkylsulfinylalkyl, Alkoxy-carbonylalkyl, Dialkoxy(thio)phosphoryl-alkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl, Aryloxyalkyl oder Arylthioalkyl oder für einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus oder für Heterocyclalkyl oder für die Gruppierungen  $-NH-CO-R^{10}$  oder  $-CO-O-R^{11}$  steht, worin  $R^{10}$  und  $R^{11}$  jeweils unabhängig voneinander für Alkyl oder Aryl stehen, 5
- $Ar^I$  für substituiertes Aryl, einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebenenfalls anellierten Heterocyclus oder für die Gruppe 10

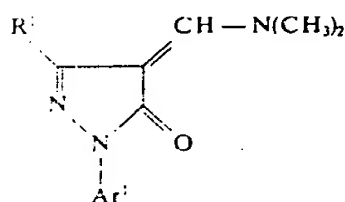


steht, wobei

 $n$  für die Zahlen 1 oder 2 steht, und deren Salze,

ausgenommen die Verbindungen 4-Aminomethylen-1-(2-ethyl-phenyl)-3-methyl-pyrazolin-5-on und 4-Aminomethylen-1-(4-chlorphenyl)-3-methyl-pyrazolin-5-on. 20

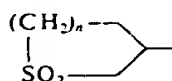
## 9. Substituierte Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (Id)



(Id)

in welcher

- $R^I$  für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkenyl oder Alkynyl, Halogenalkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfonylalkyl, Alkylsulfinylalkyl, Alkoxy-carbonylalkyl, Dialkoxy(thio)phosphoryl-alkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl, Aryloxyalkyl oder Arylthioalkyl oder für einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus oder für Heterocyclalkyl oder für die Gruppierungen  $-NH-CO-R^{10}$  oder  $-CO-O-R^{11}$  steht, worin  $R^{10}$  und  $R^{11}$  jeweils unabhängig voneinander für Alkyl oder Aryl stehen, und 35
- $Ar^I$  für substituiertes Aryl, einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebenenfalls anellierten Heterocyclus oder für die Gruppe 40

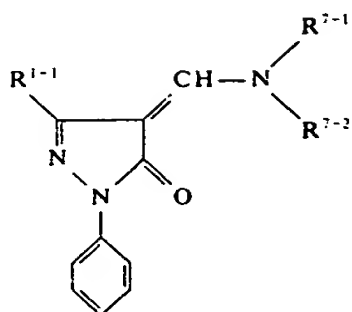


wobei

 $n$  für die Zahlen 1 oder 2 steht, und deren Salze,

ausgenommen die Verbindungen 1-(4-Nitrophenyl)-3-methyl-4-N,N-dimethylamino-methyliden-pyrazolin-5-on, 1-(4-(Chlorphenyl)-3-(2-nitrophenyl)-4-N,N-dimethylamino-methyliden-pyrazolin-5-on und 1-(3-Trifluormethylphenyl)-3-phenyl-4-N,N-dimethylaminomethyliden-pyrazolin-5-on. 55

## 10. Substituierte Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (If),



(II)

in welcher

$R^{1-1}$  für Alkoxy, Dialkoxy(thio)phosphoryl-alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Furanylalkyl oder Thienylalkyl, einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus oder für die Gruppe  $-NH-CO-R^{10}$  steht, wobei

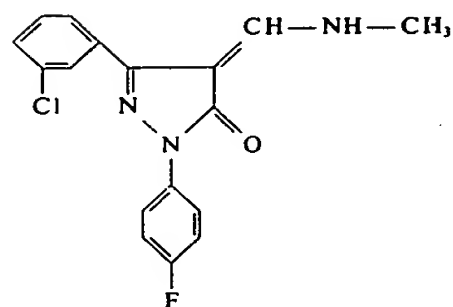
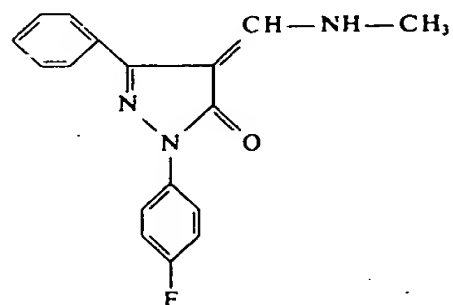
$R^{10}$  für Alkyl oder Phenyl steht,

$R^{7-1}$  für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkoxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und

$R^{7-2}$  für Wasserstoff oder Methyl steht,

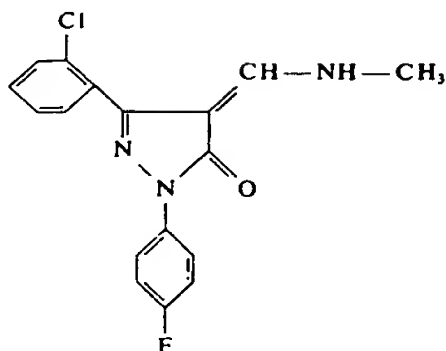
angenommen die Verbindung 1-Phenyl-3-(4-methoxyphenyl)-4-N,N-dimethylaminomethyliden-pyrazolin-5-on.

11. Verbindungen der Formeln





und



## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von teilweise bekannten substituierten Pyrazolin-5-on Derivaten als Herbizide und Fungizide, neue substituierte Pyrazolin-5-on Derivate und Verfahren zu ihrer Herstellung.

Es ist bereits bekannt, daß substituierte Pyrazolin-5-one, wie beispielsweise 4-(Cyanmethyloximino)-3-methyl-1-phenyl-pyrazolin-5-on, fungizide Eigenschaften besitzen (vgl. EP-OS 01 66 171).

Es ist weiter bereits bekannt, daß substituierte Pyrazolin-5-one, wie beispielsweise [4-(2,4-Dichlorbenzoyl)-1,3-dimethylpyrazol-5-yl]-4-methylphenylsulfonat herbizide Eigenschaften besitzen (vgl. DE-OS 25 13 750).

Die Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen- und Konzentrationen nicht immer in allen Anwendungsbereichen völlig zufriedenstellend.

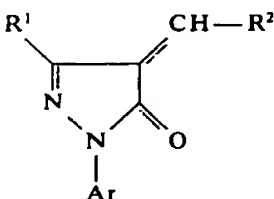
Weiterhin sind 1-(4-Chlorphenyl)-pyrazolin-5-on Derivate, wie z. B. 1-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-4-piperidino-methylen-pyrazolin-5-on, 1-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-4-morpholino-methylen-pyrazolin-5-on, 1-(4-Chlorphenyl)-4-[4-(fluorphenylamino)-methylen]-3-methyl-pyrazolin-5-on, 1-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-4-aminomethylen-pyrazolin-5-on und 1-(2-Ethylphenyl)-3-methyl-4-aminomethylen-pyrazolin-5-on bekannt. Diese Verbindungen haben u. a. eine stark entzündungshemmende und fungizide Wirkung, aber auch eine herbizide Wirkung gegen dikotyle Unkräuter ist erwähnt (vgl. Kreuzberger u. a. Arch. Pharm. (Weinheim) 319, 865–871 (1986) und 318, 89–91 (1985)).

Ferner sind 4-Aminomethylen-pyrazolin-5-on Derivate bekannt, wie z. B. 1-(4-Bromphenyl)-3-methyl-4-methylamino-methylen-pyrazolin-5-on, die als Komplexbildner beschrieben sind (vgl. Alam u. a. Zh. Org. Khim. 1977, 13(4), 863–868 (Russ.)) oder 3-Methyl-4-chlorphenyl-aminomethylen-pyrazolin-5-one, mit denen Strukturuntersuchungen durchgeführt wurden (vgl. Jean E. Rockley u. a. Aust. J. Chem. 1981, 34(5), 1117–1124 (Engl.)).

Außerdem ist das 1-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-4-anilino-methylen-pyrazolin-5-on als Ausgangsverbindung zur Herstellung von Nickelkomplexen von Azinen bekannt (vgl. EP 00 20 259).

Weiterhin ist das 1-Phenyl-3-(4-methoxyphenyl)-4-N,N-dimethylaminomethyliden-pyrazolin-5-on als Ausgangsverbindung zur Herstellung von pharmazeutischen Produkten bekannt (vgl. GB 8 87 509).

Es wurde gefunden, daß die teilweise bekannten substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (I)



(I)

in welcher

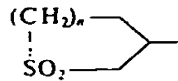
- $R^1$  für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkenyl oder Alkinyl, Halogenalkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfonylalkyl, Alkylsulfinylalkyl, Alkoxy-carbonylalkyl, Dialkoxy(thio)phosphoryl-alkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl, Aryloxyalkyl oder Arylthioalkyl oder für einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus, oder für Heterocyclylalkyl oder für die Gruppierungen  $-NH-CO-R^{10}$  oder  $-CO-O-R^{11}$  steht, worin  $R^{10}$  und  $R^{11}$  jeweils unabhängig voneinander für Alkyl oder Aryl stehen,
- $R^2$  für die Gruppierungen  $-NHR^3$ ,  $-NR^4R^5$  oder  $-NHR^6$  steht, worin  $R^3$  für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkoxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,  $R^4$  für Alkyl steht,

R<sup>3</sup> für Alkyl steht oder

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, für einen heterocyclischen Ring, der weitere Heteroatome enthalten kann, stehen,

R<sup>6</sup> für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl Halogenalkenyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und

Ar für gegebenenfalls substituiertes Aryl, einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebenenfalls anelierten Heterocyclus oder die Gruppe



steht, wobei

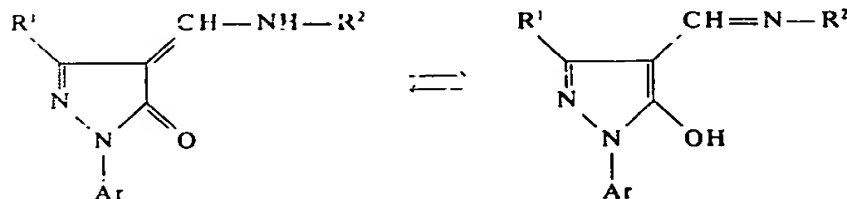
n für die Zahlen 1 oder 2 steht, und deren Salze,

ausgenommen die Verbindungen 1-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-4-piperidino-methylen-pyrazolin-5-on, 1-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-4-morpholino-methylen-pyrazolin-5-on, 1-(4-Chlorphenyl)-4-[4-(fluorphenylamino)-methylen]-3-methyl-pyrazolin-5-on und 1-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-4-aminomethylen-pyrazolin-5-on (vgl. Kreutzberger, A. und Kolter, K., Arch. der Pharm., 319, 10, 865–871, (1986)),

starke herbizide und fungizide Eigenschaften aufweisen.

Die Verbindungen der Formel (I) können als geometrische Isomere (E/Z-Isomere) oder Isomerengemische unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen. Die Verwendung sowohl der reinen Isomeren als auch der Isomerengemische werden erfindungsgemäß beansprucht.

Außerdem können einige der Verbindungen der Formel (I) im tautomeren Gleichgewicht vorliegen:



Im nachfolgenden wird der Einfachheit halber stets von der Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl sowohl die reinen Verbindungen als auch ihre Gemische mit unterschiedlichen Anteilen der tautomeren Verbindungen gemeint sind.

Überraschenderweise zeigen die teilweise bekannten substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (I) bei entsprechenden Anwendungskonzentrationen bessere fungizide Eigenschaften, als das aus dem Stand der Technik bekannte 4-(Cyanmethoximino)-3-methyl-1-phenyl-pyrazolin-5-on, welches ein konstitutionell ähnlicher Wirkstoff gleicher Wirkungsart ist. Außerdem zeigen die teilweise bekannten substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (I) bei entsprechenden Anwendungskonzentrationen auch bessere herbizide Eigenschaften, als das aus dem Stand der Technik bekannte [4-(2,4-Dichlorbenzoyl)-1,3-dimethylpyrazol-5-yl]-4-methylphenylsulfonat, welches ein konstitutionell ähnlicher Wirkstoff gleicher Wirkungsart ist.

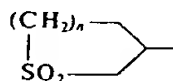
Die erfindungsgemäß verwendbaren substituierten Pyrazolin-5-on Derivate sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

Bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I) verwendet, in welcher

R<sup>1</sup> für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- und Chloratomen, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Substituenten unsubstituiertes Phenyl oder einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl genannt seien und wobei als Phenylsubstituenten die unter Ar aufgeführten Arylsubstituenten infrage kommen; R<sup>2</sup> weiterhin für Halogenalkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 10 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor und Chlor, Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, Alkylthioalkyl, Alkylsulfonylalkyl oder Alkylsulfinylalkyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, Alkoxy-carbonylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, einen 5- oder 6gliedrigen, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituierten Heterocyclus, insbesondere Furanyl, Thienyl; Furanylmethyl, Thienylmethyl oder

R<sup>3</sup> weiterhin für jeweils im Arylteil gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl, Arylalkyl, Aryloxyalkyl oder Arylthioalkyl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei als Arylsubstituenten die unter Ar aufgeführten Arylsubstituenten infrage kommen, R<sup>4</sup> weiterhin für die Gruppierungen —NH—CO—R<sup>10</sup> oder —CO—O—R<sup>11</sup> steht, worin

- $R^{10}$  und  $R^{11}$  jeweils unabhängig voneinander für  $C_1-C_4$ -Alkyl oder Phenyl stehen, für die Gruppierungen  $-NHR^3$ ,  $-NR^4R^5$  oder  $-NHOR^6$  steht, worin
- $R^3$  für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 12 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- und Chloratomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Halogenalkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 10 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- und Chloratome, Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkoxy- oder Alkylteil, für gegebenenfalls einfach bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil und 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil, für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Arylsubstituenten jeweils infrage kommen: Halogen, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil,  $C_1-C_4$ -Alkoxy und Halogen- $C_1-C_4$ -alkyl,  $R^4$  für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,  $R^5$  für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht oder
- $R^4$  und  $R^5$  gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, für einen heterocyclischen 5- oder 6gliedrigen Ring, der Sauerstoff, Schwefel und/oder Stickstoff als weitere Heteroatome enthalten kann, stehen,
- $R^6$  für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 12 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- oder Chloratomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Halogenalkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 10 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- und Chloratome, für gegebenenfalls einfach bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil und 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil steht, wobei als Arylsubstituenten Halogen,  $C_1-C_4$ -Alkyl, Halogen- $C_1-C_4$ -alkyl und Nitro infrage kommen, und
- Ar für gegebenenfalls einfach bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl oder Naphthyl, steht, wobei als Arylsubstituenten infrage kommen: Halogen; Nitro; Cyano; Carboxyl; Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy; oder  $C_1-C_4$ -Alkylthio;  $C_3-C_6$ -Alkinyloxy; Halogen- $(C_1-C_4)$ -alkyl, Halogen- $(C_1-C_4)$ -alkoxy oder Halogen- $(C_1-C_4)$ -alkylthio mit jeweils 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen; Phenyl;  $C_1-C_4$ -Alkylsulfonyl und Halogen- $(C_1-C_4)$ -alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen; und Di- $(C_1-C_4)$ -alkylamino für einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebenenfalls anellierten 6gliedrigen, aromatischen Heterocycl, welcher wenigstens ein Stickstoffatom enthält und wobei als Substituenten die oben bei Ar aufgeführten Arylsubstituenten infrage kommen, oder für die Gruppe



steht, wobei  
 $n$  für die Zahlen 1 oder 2 steht, und deren Salze,  
 ausgenommen die bei der Formel (I) aufgezählten Verbindungen.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß die Verbindungen der Formel (I) verwendet, in welcher

- $R^1$  für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- und Chloratomen, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Substituenten unsubstituiertes Phenyl oder einfach bis dreifach gleich oder verschieden substituiertes Phenyl genannt seien und wobei als Phenylsubstituenten die unter Ar aufgeführten Arylsubstituenten infrage kommen;  $R^1$  weiterhin für Halogenalkenyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen wie insbesondere Fluor und Chlor, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, Alkylthioalkyl, Alkylsulfonylalkyl oder Alkylsulfinylalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, Alkoxy-carbonylalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, einen 5- oder 6gliedrigen, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituierten Heterocycl, insbesondere Furanyl, Thienyl; Furanylmethyl, Thienylmethyl oder
- $R^1$  weiterhin für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Naphthyl, Benzyl, Phenylethyl, Phenoxymethyl, Phenoxylethyl, Phenylthiomethyl oder Phenylthioethyl steht, wobei als Phenylsubstituenten jeweils die unter Ar aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen;  $R^1$  weiterhin für die Gruppierungen  $-NH-CO-R^{10}$  oder  $-CO-O-R^{11}$  steht, worin
- $R^{10}$  und  $R^{11}$  jeweils unabhängig voneinander für  $C_1-C_4$ -Alkyl oder Phenyl stehen,
- $R^2$  für die Gruppierungen  $-NHR^3$ ,  $-NR^4R^5$  oder  $-NHOR^6$  steht, worin
- $R^3$  für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit

1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- und Chloratomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkenyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- und Chloratomen, Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxy- oder Alkylteil, für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenylalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil, für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Phenylsubstituenten jeweils infrage kommen: Halogen, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und Dialkylamino mit jeweils 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl,

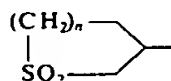
R<sup>4</sup> für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

R<sup>5</sup> für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht oder

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, für einen heterocyclischen 5- oder 6gliedrigen Ring, der Sauerstoff, Schwefel und/oder Stickstoff als weitere Heteroatome enthalten kann, stehen,

R<sup>6</sup> für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- und Chloratomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkenyl mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- und Chloratomen, für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenylalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei als Phenylsubstituenten Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl, Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl und Nitro infrage kommen, und

Ar für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Phenylsubstituenten infrage kommen: Halogen; Nitro; Cyano; Carboxyl; Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen; C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy; C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, Halogen-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alkyl, Halogen-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxy oder Halogen-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylthio mit jeweils 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen; Phenyl; C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylsulfonyl und Halogen-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen; und Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alkylamino für einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebenenfalls anellierten 6gliedrigen, aromatischen Heterocyclus, welcher wenigstens ein Stickstoffatom enthält und wobei als Substituenten die oben bei Ar aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen oder für die Gruppe



steht, wobei

n für die Zahlen 1 oder 2 steht, und deren Salze,

ausgenommen die bereits bei der Formel (I) genannten Verbindungen.

Ganz besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß die Verbindungen der Formel (I) verwendet, in welcher

R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, N-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Cyclopropyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, Vinyl, Allyl, Butenyl, Propargyl, 2-Phenylvinyl, Chlorallyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methylthiomethyl, Ethylthiomethyl, Methylsulfonylmethyl, Methylsulfonylethyl, Ethylsulfonylmethyl, Ethylsulfonylethyl, Methylsulfinylmethyl, Methylsulfinylethyl, Ethylsulfinylmethyl, Ethylsulfinylethyl, Furanyl, Furanylmethyl, Thienyl, Thienylmethyl, Pyridyl, Phenylthio, Ethoxycarbonylmethyl, Methoxycarbonylmethyl,

R<sup>1</sup> weiterhin für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Naphthyl, Benzyl, Phenylethyl, Phenoxy-methyl oder Phenylthiomethyl steht, wobei als Phenylsubstituenten jeweils die unter Ar aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen; R<sup>1</sup> weiterhin für die Gruppierungen -NH-CO-R<sup>10</sup> oder -CO-O-R<sup>11</sup> steht, worin

R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> jeweils unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder Phenyl stehen,

R<sup>2</sup> für die Gruppierungen -NHR<sup>3</sup>, -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> oder -NHR<sup>6</sup> steht, worin

R<sup>3</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, i-Butyl, 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, Trifluormethyl, 2-Chlorethyl, 3-Chlorpropyl, Propenyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Methoxypropyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, 3-Chlorallyl, α-Methylbenzyl, gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Phenylsubstituenten infrage kommen: Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Dimethylamino,

R<sup>4</sup> für Methyl oder Ethyl steht,

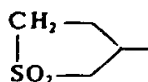
R<sup>5</sup> für Methyl oder Ethyl steht, oder

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, für Piperidiny, Piperazinyl, Morpholinyl oder Thiomorpholinyl stehen,

R<sup>6</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, Trifluormethyl, 2-Chlorethyl, 3-Chlorpropyl, Propenyl, 3-Chlorallyl, gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Benzyl steht, wobei als Phenylsubstituenten Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl und Nitro infrage kommen und

Ar für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Phenylsubstituenten infrage kommen: Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, Carboxyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycar-

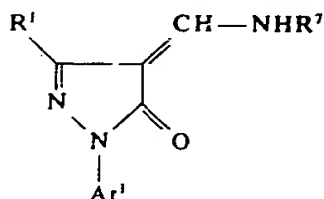
bonyl, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Propargyloxy, Trifluormethyl, 2-Chlorethyl, 3-Chlorpropyl, Methylthio, Ethylthio, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Phenyl, Methylsulfonyl, Trifluormethylsulfonyl; Dimethylamino, Diethylamino, ferner für jeweils einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Pyridyl, Benzthiazolyl oder Benzoxazolyl steht, wobei als Substituenten Nitro, Chlor, Cyano, Trifluormethyl, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy und Trifluormethoxy genannt seien oder für die Gruppe



steht, und für deren Salze,

ausgenommen die bei der Formel (I) ausgeschlossenen Verbindungen.

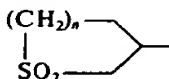
Einige der erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen der Formel (I) sind nicht vorbeschrieben, so sind die substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (Ia)



(Ia)

in welcher

- R¹ für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkenyl oder Alkyl steht, wobei als Substituenten unsubstituiertes Phenyl oder einfach bis dreifach gleich oder verschieden substituiertes Phenyl in Frage kommen und wobei als Phenylsubstituenten die unter Ar aufgeführten Arylsubstituenten in Frage kommen; R¹ weiterhin für Halogenalkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfonylalkyl, Alkylsulfinylalkyl, Alkoxycarbonylalkyl oder Dialkoxy(thio)phosphorylalkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Alkyl, Aryloxyalkyl oder Arylthioalkyl oder für einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus oder für Heterocyclusalkyl oder für die Gruppierungen -NH-CO-R¹⁰ oder -CO-O-R¹¹ steht, worin R¹⁰ und R¹¹ jeweils unabhängig voneinander für Alkyl oder Aryl stehen,
- R⁷ für Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkoxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und
- Ar¹ für substituiertes Aryl, einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebenenfalls anellierten Heterocyclus oder für die Gruppe



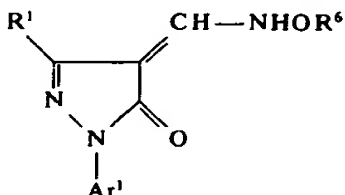
steht, wobei

n für die Zahlen 1 oder 2 steht, und deren Salze,

ausgenommen die Verbindungen 1-(4-Bromphenyl)-3-methyl-4-methylamino-methyliden-pyrazolin-5-on [vgl. Alam, L. V.; Kvitko, J. Ya.; El'tsov, A. V.; Zh. Org. Khim. 1977, 13 (4), 863-8] und 1-(4-Chlorphenyl)-4-[(4-fluorphenylamino)-methyl]-3-methyl-pyrazolin-5-on [vgl. Kreutzberger, A. und Kolter, K., Arch. Pharm., 319, 10, 865-871, 1986],

neu.

Es wurden weiter die neuen substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (Ib) gefunden,



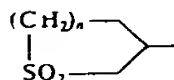
(Ib)

in welcher

$R^1$  für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkenyl oder Alkynyl, Halogenalkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfonylalkyl, Alkylsulfinylalkyl, Alkoxy-carbonylalkyl, Dialkoxy(thio)phosphorylalkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl, Aryloxyalkyl oder Arylthioalkyl oder für einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus oder für Heterocyclylalkyl oder für die Gruppierungen  $-NH-CO-R^{10}$  oder  $-CO-O-R^{11}$  steht, worin  $R^{10}$  und  $R^{11}$  jeweils unabhängig voneinander für Alkyl oder Aryl stehen,

$R^6$  für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl steht, und

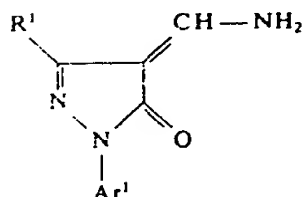
$Ar^1$  für substituiertes Aryl, einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebenenfalls anellierten Heterocyclus oder für die Gruppe



steht, wobei

$n$  für die Zahlen 1 oder 2 steht, und deren Salze.

Auch die substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (Ic)

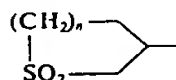


(Ic)

in welcher

$R^1$  für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkenyl oder Alkynyl, Halogenalkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfonylalkyl, Alkylsulfinylalkyl, Alkoxy-carbonylalkyl, Dialkoxy(thio)phosphorylalkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl, Aryloxyalkyl oder Arylthioalkyl oder für einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus oder für Heterocyclylalkyl oder für die Gruppierungen  $-NH-CO-R^{10}$  oder  $-CO-O-R^{11}$  steht, worin  $R^{10}$  und  $R^{11}$  jeweils unabhängig voneinander für Alkyl oder Aryl stehen,

$Ar^1$  für substituiertes Aryl, einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebenenfalls anellierten Heterocyclus oder für die Gruppe



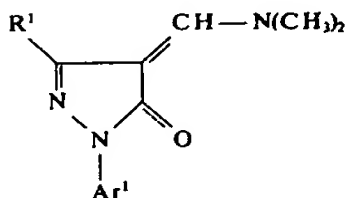
steht, wobei

$n$  für die Zahlen 1 oder 2 steht, und deren Salze,

ausgenommen die Verbindungen 4-Aminomethylen-1-(2-ethyl-phenyl)-3-methyl-pyrazolin-5-on [vgl. Kreutzberger, A. und Kolter, K.; Arch. Pharm. 318, 89-91 (1985)] und 4-Aminomethylen-1-(4-chlorphenyl)-3-methyl-pyrazolin-5-on [vgl. Kreutzberger, A. und Kolter, K.; Arch. Pharm., 319, 865-871 (1986)],

sind neu.

Nicht vorbeschrieben sind auch die substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (Id)

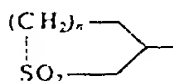


(Id)

in welcher

$R^1$  für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkenyl oder Alkynyl, Halogenalkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylsulfonylalkyl, Alkylsufinylalkyl, Alkoxy-carbonylalkyl, Dialkoxy(thio)phosphoryl-alkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl, Aryloxyalkyl oder Arylthioalkyl oder für einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus oder für Heterocyclalkyl oder für die Gruppierungen  $-NH-CO-R^{10}$  oder  $-CO-O-R^{11}$  steht, worin  $R^{10}$  und  $R^{11}$  jeweils unabhängig voneinander für Alkyl oder Aryl stehen, und

$Ar^1$  für substituiertes Aryl, einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebenenfalls anellierten Heterocyclus oder für die Gruppe

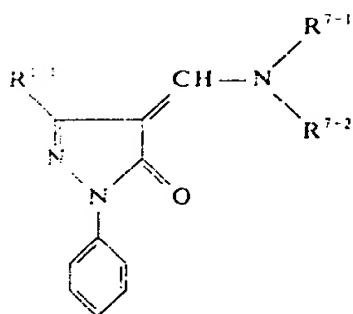


steht, wobei

$n$  für die Zahlen 1 oder 2 steht, und deren Salze,

ausgenommen die Verbindungen 1-(4-Nitro-phenyl)-3-methyl-4-N,N-dimethylamino-methyliden-pyrazolin-5-on, 1-(4-Chlorphenyl)-3-(2-nitrophenyl)-4-N,N-dimethylamino-methyliden-pyrazolin-5-on und 1-(3-Trifluormethylphenyl)-3-phenyl-4-N,N-dimethylaminomethyliden-pyrazolin-5-on.

Nicht vorgeschrieben sind auch die substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (If),



(If)

in welcher

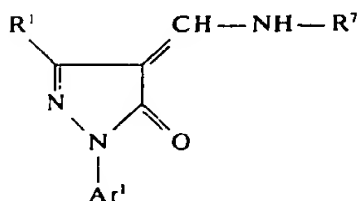
$R^1$  für Alkoxy, Dialkoxy(thio)phosphoryl-alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Furanylalkyl oder Thienylalkyl, einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus oder für die Gruppe  $-NH-CO-R^{10}$  steht, wobei  $R^{10}$  für Alkyl oder Phenyl steht,

$R^7-1$  für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Alkoxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und

$R^7-2$  für Wasserstoff oder Methyl steht.

wobei die Verbindung 1-Phenyl-3-(4-methoxyphenyl)-4-N,N-dimethylaminomethyliden-pyrazolin-5-on (GB 8 87 509) ausgenommen ist.

Weiterhin wurde gefunden, daß die neuen substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (Ia)



(Ia)

in welcher

$R^1$ ,  $Ar^1$  und  $R^7$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, ausgenommen die bereits vorher unter der Formel (Ia) genannten Verbindungen,

erhalten werden, indem man Amine der Formel (II)

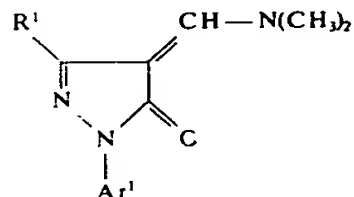


(II)

in welcher

$\text{R}^7$  die oben angegebenen Bedeutungen hat,

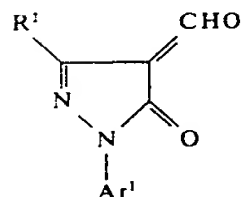
$\alpha)$  mit den ebenfalls zur Erfindung gehörenden, neuen 4-(Dimethylamino-methyliden)-pyrazolin-5-on Derivaten der Formel (Id)



(Id)

in welcher

$\text{R}^1$  und  $\text{Ar}^1$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln oder mit 4-Formyl-pyrazolin-5-on Derivaten der Formel (IV)

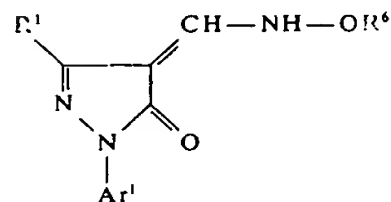


(IV)

in welcher

$\text{R}^1$  und  $\text{Ar}^1$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umgesetzt.

Weiter wurde gefunden, daß die neuen substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (Ib)

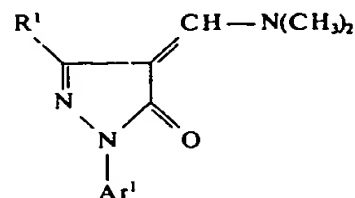


(Ib)

in welcher

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^6$  und  $\text{Ar}^1$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhalten werden, indem man die erfindungsgemäßen 4-(Dimethylaminomethyliden)-pyrazolin-5-on Derivate der Formel (Id)



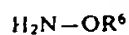
(Id)

in welcher

$\text{R}^1$  und  $\text{Ar}^1$  die oben angegebene Bedeutung haben



mit Hydroxylaminen oder den entsprechenden Hydrochloriden der Formel (V)

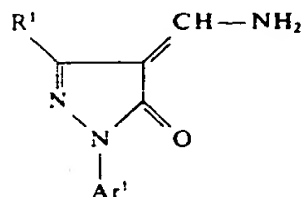


(V)

in welcher  
 $\text{R}^6$  die oben angegebenen Bedeutungen hat,  
 gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umsetzt.

5

Weiterhin wurde gefunden, daß die neuen substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (Ic)



(Ic)

10

15

in welcher

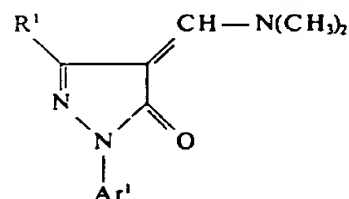
20

$\text{R}^1$  und  $\text{Ar}^1$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, ausgenommen die bei der Formel (Ib) ausgeschlossenen Verbindungen

erhalten werden, indem man

25

a) die neuen, zur Erfindung gehörenden 4-(Dimethylaminomethyliden)-pyrazolin-5-on Derivate der Formel (Id)



(Id)

30

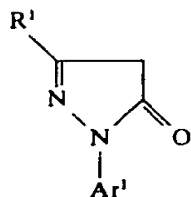
35

in welcher

40

$\text{R}^1$  und  $\text{Ar}^1$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,  
 mit Ammoniak, gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umsetzt, oder

β) Pyrazolin-5-one der Formel (VI)



(VI)

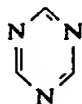
45

50

in welcher

55

$\text{R}^1$  und  $\text{Ar}^1$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,  
 mit 1,3,5-Triazin der Formel (VII)



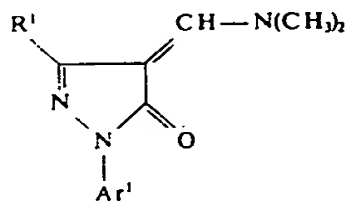
(VII)

60

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umsetzt.

65

Weiterhin wurde gefunden, daß die neuen substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (Id)



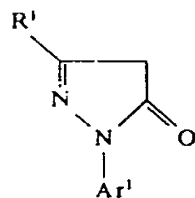
(Id)

in welcher

R<sup>1</sup> und Ar<sup>1</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

ausgenommen die Verbindungen 1-(4-Nitro-phenyl)-3-methyl-4-N,N-dimethylamino-methyliden-pyrazolin-5-on und 1-(4-Sulfo-phenyl)-3-methyl-4-N,N-dimethylaminomethyliden-pyrazolin-5-on erhalten werden, indem man

Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (VI)



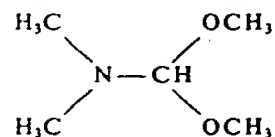
(VI)

in welcher

R<sup>1</sup> und R<sup>1</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

α) mit Dimethylformamid gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln bei Temperaturen von 10°C bis 150°C oder

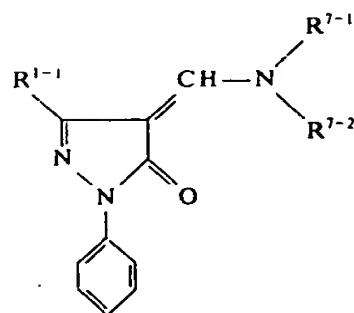
β) mit N,N-Dimethylformamiddimethylacetal der Formel (VIII)



(VIII)

gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, bei Temperaturen von 10°C bis 150°C umsetzt.

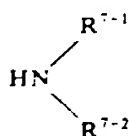
Weiterhin wurde gefunden, daß die neuen substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (If)



(If)

in welcher

R<sup>1-1</sup>, R<sup>7-1</sup> und R<sup>7-2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhalten werden, indem man Amine der Formel (IIa)



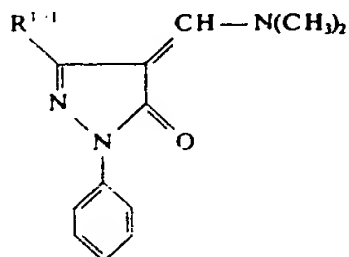
(IIa)

5

in welcher  
 $\text{R}^{7-1}$  und  $\text{R}^{7-2}$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

$\alpha)$  mit Pyrazolin-5-on Derivaten der Formel (IIIa)



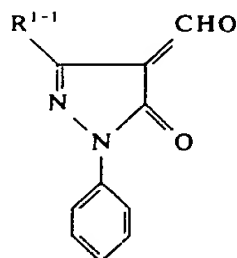
(IIIa)

15

20

in welcher  
 $\text{R}^{1-1}$  die oben angegebene Bedeutung hat,  
 gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln oder  
 $\beta)$  mit 4-Formyl-pyrazolin-5-on Derivaten der Formel (IVb)

25



(IVb)

30

35

40

in welcher  
 $\text{R}^{1-1}$  die oben angegebene Bedeutung hat,  
 gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umsetzt.

45

Weiterhin wurde gefunden, daß die substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (I) bzw. (Ia), (Ib), (Ic) und (Id), in welcher  $\text{R}^1$  für die Gruppe  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}^{10}$  steht mit  $\text{R}^{10} = \text{Alkyl}$  oder  $\text{Aryl}$ , erhalten werden, indem man Arylhydrazine der Formel (X)

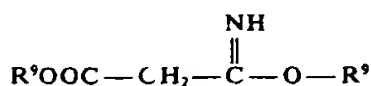


(X)

50

in welcher  
 $\text{Ar}^1$  die oben angegebene Bedeutung hat,  
 mit Verbindungen der Formel (XVI)

55

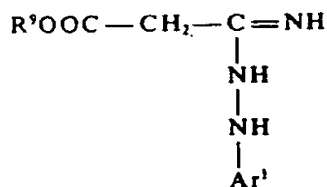


(XVI)

60

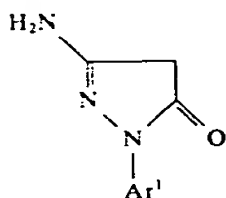
in welcher  
 $\text{R}^9$  für Methyl oder Ethyl steht,  
 in einer ersten Stufe gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt zu den substituierten  
 Arylhydrazinen der Formel (XVII)

65



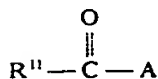
(XVII)

in welcher  
 Ar<sup>1</sup> und R<sup>9</sup> die oben angegebene Bedeutung haben,  
 und die Verbindungen (XVII) in einer zweiten Stufe [vgl. J. Am. Chem. Soc. 66, 1851 (1944)] gegebenenfalls in  
 Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer starken Base umgesetzt zu den 3-Aminopyrazolin-  
 5-on Derivaten der Formel (XVIII)



(XVIII)

in welcher  
 Ar<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung hat,  
 und die Verbindungen (XVIII) anschließend mit Verbindungen der Formel (XIX)

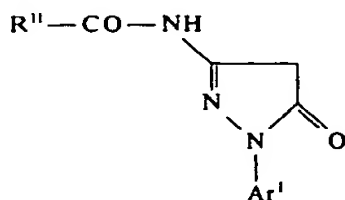


(XIX)

in welcher

R<sup>11</sup> die oben angegebene Bedeutung hat und  
 A für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, oder einen Rest R<sup>11</sup>-CO-O- steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels acyliert zu den Verbindungen der Formel (VIa)

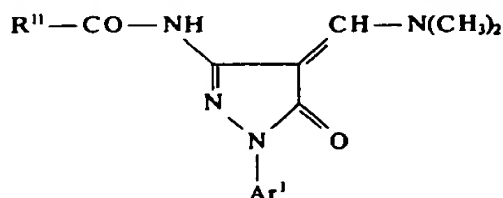


(VIa)

in welcher

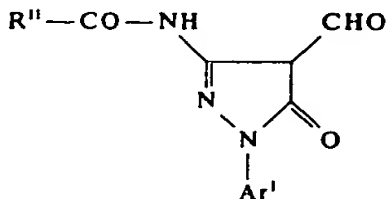
Ar<sup>1</sup> und R<sup>1</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,  
 welche dann gemäß Verfahrensvariante (Ic/β) mit 1,3,5-Triazin der Formel (VII) oder gemäß (Id/α und β) mit  
 Dimethylformamid oder N,N-Dimethylformamiddimethylacetal der Formel (VIII) nach den dort beschriebenen  
 Reaktionsbedingungen umgesetzt.

Die so erhaltenen substituierten Pyrazolin-5-on-Derivate der Formel (Ie)



(Ie)

in welcher  
 $R^{II}$  und  $Ar^I$  die oben angegebene Bedeutung haben,  
 können gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base entsprechend den  
 Verfahrensbedingungen, die bei der Herstellung der Ausgangsstoffe der Formel (IV) beschrieben sind, hydroli-  
 siert werden zu Verbindungen der Formel (IVb)



(IVb)

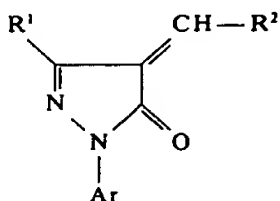
in welcher  
 $R^{II}$  und  $Ar^I$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,  
 welche dann gemäß Verfahrensvariante (Ia/β) weiter zu erfindungsgemäßen Pyrazolin-5-onen der Formel (I)  
 umgesetzt werden können (vgl. Herstellungsbeispiele).

Analog zu dem oben beschriebenen Verfahren läßt sich die Gruppe  $-NH-CO-R^{IO}$  auch bei den Verbindungen der Formel (If) einführen.

Wie bei den Verbindungen der Formel (I) beschrieben, können die neuen Stoffe der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (Id) und (If) als geometrische Isomere (E/Z-Isomere) oder Isomerengemische unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische werden erfindungsgemäß beansprucht, ebenso wie die tautomeren Verbindungen wie unter der Formel (I) besprochen.

Die bekannten Verbindungen der Formel (I) lassen sich analog den obengenannten Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (Id) und (If) herstellen.

So können die Verbindungen der Formel (I)

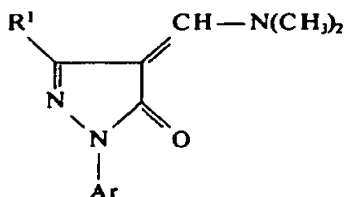


(I)

in welcher

$R^I$ ,  $R^2$  und  $Ar$  die bereits genannten Bedeutungen haben, ausgenommen die bei der Formel (I) ausgeschlossenen Verbindungen

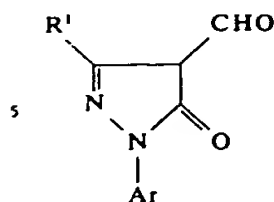
erhalten werden, indem man z. B. Verbindungen der Formel (III)



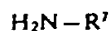
(III)

in welcher

$R^I$  und  $Ar$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,  
 oder Verbindungen der Formel (IVa)



10 in welcher  
 R¹ und Ar die angegebenen Bedeutungen haben,  
 jeweils mit Aminen der Formel (II)



(II)

in welcher  
 R⁷ die angegebene Bedeutung hat,  
 umsetzt.

20 Im folgenden sind in bevorzugten, besonders bevorzugten und ganz besonders bevorzugten Bereichen der  
 Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic) und (Id) die jeweils bereits in der Hauptdefinition ausgeschlossenen Verbin-  
 dungen ebenfalls ausgeschlossen.

Bevorzugt werden die neuen substituierten Pyrazolin-5-on-Derivate der Formel (Ia), in welcher

25 R¹ für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis  
 7 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiede-  
 nen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- und Chloratomen, jeweils gegebenenfalls substituiertes  
 Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Substituenten unsubstituiertes  
 Phenyl oder einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl genannt seien und wobei  
 30 als Phenylsubstituenten die unter Ar¹ aufgeführten Arylsubstituenten in Frage kommen; R¹ weiterhin für  
 Halogenalkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 10 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,  
 wie insbesondere Fluor und Chlor, Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 8  
 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, Alkylthioalkyl, Alkylsulfonylalkyl oder Alkylsulfinylalkyl  
 mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, Alkoxy-carbonylalkyl mit 1 bis 4  
 35 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, einen 5- oder 6gliedrigen,  
 gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituierten Heterocyclus, insbesondere  
 Furanyl oder Thienyl; Furanylmethyl, Thienylmethyl oder

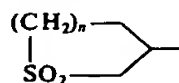
R¹ weiterhin für jeweils im Arylteil gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes  
 Aryl, Arylalkyl, Aryloxyalkyl oder Arylthioalkyl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und  
 40 gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei als Arylsubstituenten die unter Ar¹  
 aufgeführten Arylsubstituenten in Frage kommen, R¹ weiterhin für die Gruppierungen  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}^{10}$   
 oder  $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^{11}$  steht, worin

R¹⁰ und R¹¹ jeweils unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen,

45 R⁷ für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlen-  
 stoffatomen und 1 bis 12 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- und  
 Chloratomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Halogenalkenyl  
 mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 10 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesonde-  
 re Fluor- und Chloratomen, Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkoxy- und Alkylteil,  
 50 für gegebenenfalls einfach bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlen-  
 stoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil und 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil, für  
 gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoff-  
 atomen steht, wobei als Arylsubstituenten jeweils in Frage kommen:

Halogen, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Dialkylamino mit  
 jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen-C₁-C₄-alkyl,

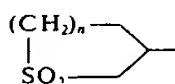
55 Ar¹ für einfach bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen,  
 insbesondere Phenyl oder Naphthyl steht, wobei als Arylsubstituenten in Frage kommen: Halogen; Nitro;  
 Cyano; Carboxyl; Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder  
 C₁-C₄-Alkylthio; C₃-C₆-Alkinoxy; Halogen-(C₁-C₄)-alkyl, Halogen-(C₁-C₄)-alkoxy oder Halogen-  
 (C₁-C₄)-alkylthio mit jeweils 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen; Phenyl; C₁-C₄-Alkyl-  
 60 sulfonyl und Halogen-(C₁-C₄)-alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenato-  
 men; und Di-(C₁-C₄)-alkylamino; Ar¹ ferner für einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebe-  
 nenfalls anellierten 6gliedrigen, aromatischen Heterocyclus steht, welcher wenigstens ein Stickstoffatom  
 enthält und wobei als Substituenten die oben bei Ar¹ aufgeführten Arylsubstituenten in Frage kommen,  
 oder für die Gruppe



steht, wobei  
n für die Zahlen 1 oder 2 steht.

Besonders bevorzugt werden die neuen Verbindungen der Formel (Ia), in welcher

- R<sup>1</sup> für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- und Chloratomen, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Substituenten unsubstituiertes Phenyl oder einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl genannt seien und wobei als Phenylsubstituenten die unter Ar<sup>1</sup> aufgeführten Arylsubstituenten in Frage kommen; R<sup>1</sup> weiterhin für Halogenalkenyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor und Chlor, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, Alkylthioalkyl, Alkylsulfonylalkyl oder Alkylsulfinylalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, Alkoxy-carbonylalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, einen 5- oder 6gliedrigen, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituierten Heterocyclus, insbesondere Furanyl oder Thienyl; Furanylmethyl, Thienylmethyl oder
- R<sup>1</sup> weiterhin für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Naphthyl, Benzyl, Phenylethyl, Phenoxymethyl, Phenoxyethyl, Phenylthiomethyl oder Phenylthioethyl steht, wobei als Phenylsubstituenten jeweils die unter Ar<sup>1</sup> aufgeführten Phenylsubstituenten in Frage kommen; R<sup>1</sup> weiterhin für die Gruppierungen —NH—CO—R<sup>10</sup> oder —CO—OR<sup>11</sup> steht, worin R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> jeweils unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl stehen,
- R<sup>7</sup> für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen; Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- und Chloratomen; geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen; Halogenalkenyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- und Chloratomen; Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxy- oder Alkylteil; für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenylalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil oder für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Phenylsubstituenten jeweils in Frage kommen: Halogen, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und Dialkylamino mit jeweils 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>-Alkoxy oder Halogen-C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>-alkyl;
- Ar<sup>1</sup> für einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Phenylsubstituenten in Frage kommen: Halogen; Nitro; Cyano; Carboxyl; Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen; C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>-Alkoxy; C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>-Alkylthio; C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub>-Alkinoxy; Halogen-(C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>)-alkyl oder Halogen-(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-alkoxy oder Halogen-(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-alkylthio mit jeweils 1 bis 7 gleich oder verschiedenen Halogenatomen; Phenyl; C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>-Alkylsulfonyl und Halogen-(C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>)-alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen; und Di-(C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>)-alkylamino; Ar<sup>1</sup> ferner für einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebenenfalls anellierten 6gliedrigen, aromatischen Heterocyclus, welcher wenigstens ein Stickstoffatom enthält und wobei als Substituenten die oben bei Ar<sup>1</sup> aufgeführten Phenylsubstituenten in Frage kommen, oder für die Gruppe

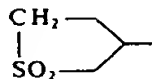


steht, wobei  
n für die Zahlen 1 oder 2 steht.

Ganz besonders bevorzugt sind die neuen Verbindungen der Formel (Ia), in welcher

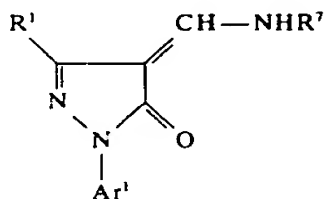
- R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert-Butyl, Cyclopropyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, Vinyl, Allyl, Butenyl, Propargyl, 2-Phenylvinyl, Chlorallyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methylthiomethyl, Ethylthiomethyl, Methylsulfonylmethyl, Methylsulfonylethyl, Ethylsulfonylmethyl, Ethylsulfonylethyl, Methylsulfinylmethyl, Methylsulfinylethyl, Ethylsulfinylmethyl, Ethylsulfinylethyl, Furanyl, Pyridyl, Thienyl, Furanylmethyl, Thienylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Methoxycarbonylmethyl,
- R<sup>1</sup> weiterhin für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Naphthyl, Benzyl, Phenylethyl, Phenoxymethyl, Phenylthiomethyl, wobei als Phenylsubstituenten jeweils die unter Ar<sup>1</sup> aufgeführten Phenylsubstituenten in Frage kommen; R<sup>1</sup> weiterhin für die Gruppierungen —NH—CO—R<sup>10</sup> oder —CO—O—R<sup>11</sup> steht, worin R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> jeweils unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder Phenyl stehen,
- R<sup>7</sup> für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, i-Butyl, 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, Trifluormethyl, 2-Chlorethyl, 3-Chlorpropyl, Propenyl, Methoxymethyl, Methoxyethyl, Methoxypropyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, 3-Chlorallyl, α-Methylbenzyl, einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Phenylsubstituenten in Frage kommen: Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluorethyl und Dimethylamino,

Ar<sup>1</sup> für einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Phenylsubstituenten in Frage kommen: Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, Carboxyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Propargyloxy, Trifluormethyl, 2-Chlorethyl, 3-Chlorpropyl, Methylthio, Ethylthio, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Phenyl, Methylsulfonyl, Trifluormethylsulfonyl; Dimethylamino, Diethylamino; Ar<sup>1</sup> weiterhin für jeweils einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Pyridyl, Benzthiazolyl und Benzoxazolyl steht, wobei als Substituenten Nitro, Chlor, Cyano, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethoxy und Trifluormethyl genannt seien oder für die Gruppe



steht

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Pyrazolin-5-on Derivate der allgemeinen Formel (Ia) genannt:

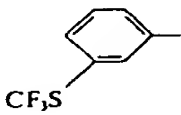
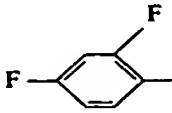
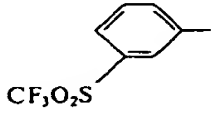
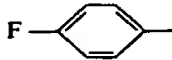
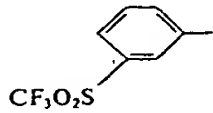
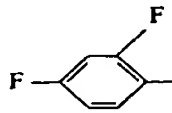
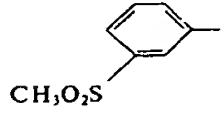
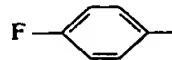
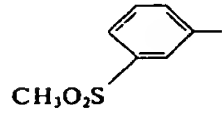
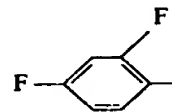
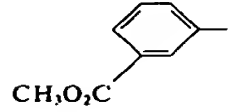
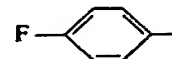
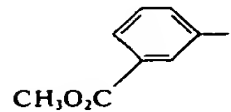
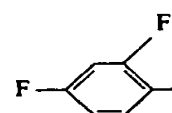
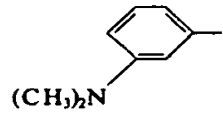
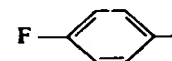
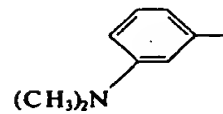
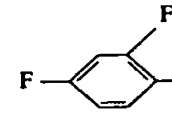

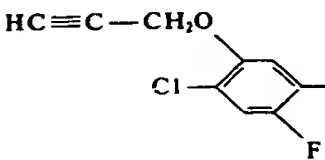


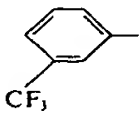
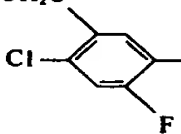
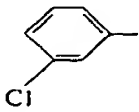
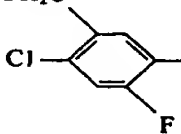
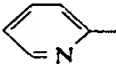
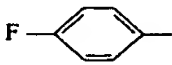
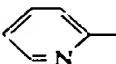
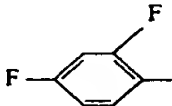
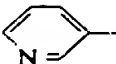

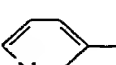
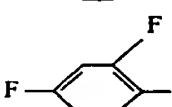
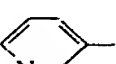
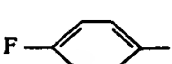
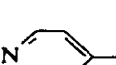
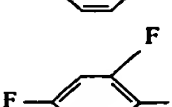

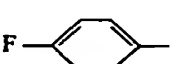

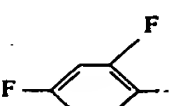

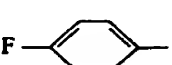

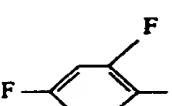
(Ia)

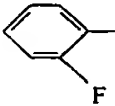
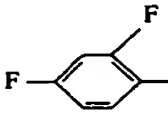
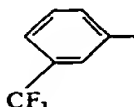
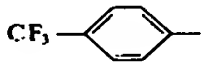
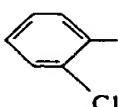
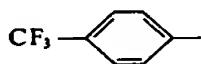
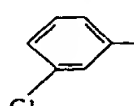
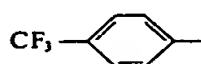
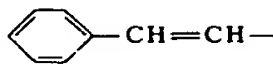
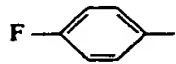
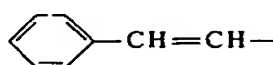
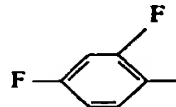
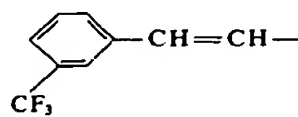
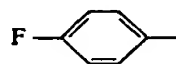
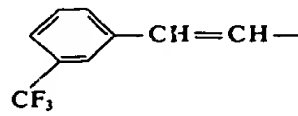
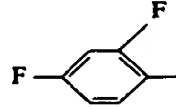
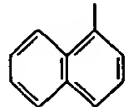
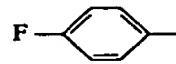
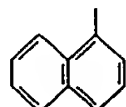
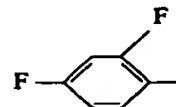


Tabelle 1

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar <sup>1</sup>
	CH <sub>3</sub>	
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	CH <sub>3</sub>	
	CH <sub>3</sub>	
	CH <sub>3</sub>	
	CH <sub>3</sub>	
	CH <sub>3</sub>	
	CH <sub>3</sub>	
	CH <sub>3</sub>	
	CH <sub>3</sub>	
	CH <sub>3</sub>	

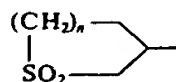
$R^1$	$R^2$	$Ar^1$
	$CH_3$	
	$CH_3$	
	$CH_3$	
	$CH_3$	
	$CH_3$	
	$CH_3$	
	$CH_3$	
	$CH_3$	
	$CH_3$	
	$CH_3$	

$R^1$	$R^2$	$Ar^1$
	$CH_3$	$HC\equiv C-CH_2O$ 
	$CH_3$	$HC\equiv C-CH_2O$ 
	$CH_3$	
	$CH_3$	
	$CH_3$	
	$CH_3$	
	$CH_3$	
	$CH_3$	
	$CH_3$	
	$CH_3$	
	$CH_3$	
	$CH_3$	

$R^1$	$R^7$	$Ar^1$
	$CH_3$	
	$CH_3$	
	$CH_3$	
	$CH_3$	
	$CH_3$	
	$CH_3$	
	$CH_3$	
	$CH_3$	
	$CH_3$	
	$CH_3$	

Bevorzugt werden die neuen substituierten Pyrazolin-5-on-Derivate der Formel (Ib), in welcher

- R: für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- oder Chloratomen, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei als Substituenten unsubstituiertes Phenyl oder einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl genannt seien und wobei als Phenylsubstituenten die unter Ar<sup>1</sup> aufgeführten Arylsubstituenten infrage kommen; Halogenalkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 10 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor und Chlor, Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, Alkylthioalkyl, Alkylsulfonylalkyl oder Alkylsulfinylalkyl, mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, Alkoxycarbonylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, einen 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituierten Heterocyclus, insbesondere Furanyl oder Thienyl; Furanylmethyl oder Thienylmethyl oder
- R<sup>1</sup> weiterhin für jeweils im Arylteil gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl, Arylalkyl, Aryloxyalkyl oder Arylthioalkyl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei als Arylsubstituenten die unter Ar<sup>1</sup> aufgeführten Arylsubstituenten infrage kommen; R<sup>1</sup> weiterhin für die Gruppierungen —NH—CO—R<sup>10</sup> oder —CO—O—R<sup>11</sup> steht, worin
- R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> jeweils unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl stehen,
- R<sup>6</sup> für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 12 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- und Chloratomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Halogenalkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 10 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- und Chloratomen, für gegebenenfalls einfach bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil und 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil steht, wobei als Arylsubstituenten Halogen, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-alkyl und Nitro infrage kommen, und
- Ar<sup>1</sup> für einfach bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl oder Naphthyl steht, wobei als Arylsubstituenten infrage kommen: Halogen; Nitro; Cyano; Carboxyl; Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylthio; C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>-Alkinoxy; Halogen-(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-alkyl, Halogen-(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-alkoxy oder Halogen-(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-alkylthio mit jeweils 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen; Phenyl; C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl und Halogen-(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen; und Di-(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-alkylamino; Ar<sup>1</sup> ferner für einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebenenfalls anellierten 6-gliedrigen, aromatischen Heterocyclus steht, welcher wenigstens ein Stickstoffatom enthält und wobei als Substituenten die oben bei Ar<sup>1</sup> aufgeführten Arylsubstituenten infrage kommen, oder für die Gruppe



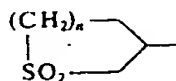
steht, wobei  
n für die Zahlen 1 oder 2 steht.

Besonders bevorzugt werden die neuen Verbindungen der Formel (Ib), in welcher

- R<sup>1</sup> für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- oder Chloratomen, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Substituenten unsubstituiertes Phenyl oder einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl genannt seien und wobei als Phenylsubstituenten die unter Ar<sup>1</sup> aufgeführten Arylsubstituenten infrage kommen; R<sup>1</sup> weiterhin für Halogenalkenyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor und Chlor, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, Alkylthioalkyl, Alkylsulfonylalkyl oder Alkylsulfinylalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, Alkoxycarbonylalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, einen 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituierten Heterocyclus, insbesondere Furanyl oder Thienyl; Furanylmethyl, Thienylmethyl oder
- R<sup>1</sup> weiterhin für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Naphthyl, Benzyl, Phenylethyl, Phenoxymethyl, Phenoxylethyl, Phenylthiomethyl oder Phenylthioethyl steht, wobei als Phenylsubstituenten jeweils die unter Ar<sup>1</sup> aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen; R<sup>1</sup> weiterhin für die Gruppierungen —NH—CO—R<sup>10</sup> oder —CO—OR<sup>11</sup> steht, worin R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> jeweils unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl stehen,

$R^6$  für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- und Chloratomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkenyl mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- und Chloratomen, für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenylalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei als Phenylsubstituenten Halogen,  $C_1-C^2$ -Alkyl, Halogen- $C_1-C^2$ -alkyl und Nitro infrage kommen, und

$Ar^1$  für einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Phenylsubstituenten infrage kommen: Halogen; Nitro; Cyano; Carboxyl; Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen;  $C_1-C^4$ -Alkyl,  $C_1-C^3$ -Alkoxy oder  $C_1-C^3$ -Alkylthio;  $C_3-C^4$ -Alkinoxy; Halogen- $(C_1-C^3)$ -alkyl oder Halogen- $(C_1-C^4)$ -alkoxy oder Halogen- $(C_1-C^4)$ -alkylthio mit jeweils 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen; Phenyl;  $C_1-C^3$ -Alkylsulfonyl und Halogen- $(C_1-C^3)$ -alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen; und Di- $(C_1-C^3)$ -alkylamino; für einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebenenfalls anellierte 6-gliedrigen, aromatischen Heterocyclus welcher wenigstens ein Stickstoffatom enthält und wobei als Substituenten die oben bei  $Ar^1$  aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen, oder für die Gruppe



steht, wobei  
n für die Zahlen 1 oder 2 steht.

Ganz besonders bevorzugt sind die neuen Verbindungen der Formel (Ib), in welcher

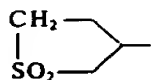
$R^1$  für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Cyclopropyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, Vinyl, Allyl, Butenyl, Propargyl, 2-Phenylvinyl, Chlorallyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methylthiomethyl, Ethylthiomethyl, Methylsulfonylmethyl, Methylsulfonylethyl, Ethylsulfonylmethyl, Ethylsulfonylethyl, Methylsulfinylmethyl, Methylsulfinylethyl, Ethylsulfinylmethyl, Ethylsulfinylethyl, Furanyl, Pyridyl, Thienyl, Furanylmethyl, Thienylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Methoxycarbonylmethyl,

$R^1$  weiterhin für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Naphthyl, Benzyl, Phenylethyl, Phenoxy-methyl, Phenylthiomethyl, wobei als Phenylsubstituenten jeweils die unter  $Ar^1$  aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen;  $R^1$  weiterhin für die Gruppierungen  $-NH-CO-R^{10}$  oder  $-CO-O-R^{11}$  steht, worin

$R^{10}$  und  $R^{11}$  jeweils unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder Phenyl stehen,

$R^6$  für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, Trifluormethyl, 2-Chlorethyl, 3-Chlorpropyl, Propenyl, 3-Chlorallyl, gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Benzyl steht, wobei als Phenylsubstituenten Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl und Nitro infrage kommen und

$Ar^1$  für einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Phenylsubstituenten infrage kommen: Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, Carboxyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Propargyloxy, Trifluormethyl, 2-Chlorethyl, 3-Chlorpropyl, Methylthio, Ethylthio, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Phenyl, Methylsulfonyl, Trifluormethylsulfonyl; Dimethylamino, Diethylamino;  $Ar^1$  weiterhin für jeweils einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Pyridyl, Benzthiazolyl und Benzoxazolyl steht, wobei als Substituenten Nitro, Chlor, Cyano, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethoxy und Trifluormethyl genannt seien oder für die Gruppe



steht.

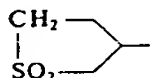
Bevorzugt sind die neuen substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (Ic), in welcher

$R^1$  für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- und Chloratomen, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkenyl oder Alkyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei als Substituenten unsubstituiertes Phenyl oder einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl genannt seien und wobei als Phenylsubstituenten die unter  $Ar^1$  aufgeführten Arylsubstituenten infrage kommen; Halogenalkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 10 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor und Chlor, Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, Alkylthioalkyl, Alkylsulfonylalkyl oder Alkylsulfinylalkyl, mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, Alkoxy-carbonylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, einen 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls durch

Trifluormethyl, Vinyl, Alkyl, Butenyl, Propargyl, 2-Phenylvinyl, Chlorallyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methylthiomethyl, Ethylthiomethyl, Methylsulfonylmethyl, Methylsulfonylethyl, Ethylsulfonylmethyl, Ethylsulfonylethyl, Methylsulfinylmethyl, Methylsulfinylethyl, Ethylsulfinylmethyl, Ethylsulfinylethyl, Furanyl, Pyridyl, Thienyl, Furanylmethyl, Thienylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Methoxycarbonylmethyl,

$R^1$  weiterhin für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Naphthyl, Benzyl, Phenylethyl, Phenoxymethyl, Phenylthiomethyl, wobei als Phenylsubstituenten jeweils die unter  $Ar^1$  aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen;  $R^1$  weiterhin für die Gruppierungen  $-NH-CO-R^{10}$  oder  $-CO-O-R^{11}$  steht, worin

$R^{10}$  und  $R^{11}$  jeweils unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder Phenyl stehen,  $Ar^1$  für einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Phenylsubstituenten infrage kommen: Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, Carboxyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Propargyloxy, Trifluormethyl, 2-Chlorethyl, 3-Chlorpropyl, Methylthio, Ethylthio, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Phenyl, Methylsulfonyl, Trifluormethylsulfonyl, Dimethylamino und Diethylamino;  $Ar^1$  weiterhin für jeweils einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Pyridyl, Benzthiazolyl oder Benzoxazolyl steht, wobei als Substituenten Nitro, Chlor, Cyano, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethoxy und Trifluormethyl genannt seien oder  $Ar^1$  für die Gruppe



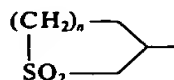
steht.

Bevorzugt werden die neuen substituierten Pyrazolin-5-on-Derivate der Formel (Id), in welcher

$R^1$  für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- und Chloratomen, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Substituenten unsubstituiertes Phenyl oder einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl genannt seien und wobei als Phenylsubstituenten die unter  $Ar^1$  aufgeführten Arylsubstituenten infrage kommen;  $R^1$  weiterhin für Halogenalkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 10 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor und Chlor, Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, Alkylthioalkyl, Alkylsulfonylalkyl oder Alkylsulfinylalkyl, mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, Alkoxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, einen 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituierten Heterocyclus, insbesondere Furanyl oder Thienyl; Furanylmethyl, Thienylmethyl oder

$R^1$  weiterhin für jeweils im Arylteil gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl, Arylalkyl, Aryloxyalkyl oder Arylthioalkyl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei als Arylsubstituenten die unter  $Ar^1$  aufgeführten Arylsubstituenten infrage kommen,  $R^1$  weiterhin für die Gruppierungen  $-CH-CO-R^{10}$  oder  $-CO-O-R^{11}$  steht, worin

$R^{10}$  und  $R^{11}$  jeweils unabhängig voneinander für  $C_1-C_4$ -Alkyl oder Phenyl stehen,  $Ar^1$  für einfach bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere Phenyl oder Naphthyl steht, wobei als Arylsubstituenten infrage kommen: Halogen; Nitro; Cyano; Carboxyl; Alkoxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy oder  $C_1-C_3$ -Alkylthio;  $C_3-C_6$ -Alkinoxy; Halogen- $(C_1-C_4)$ -alkyl, Halogen- $(C_1-C_4)$ -alkoxy oder Halogen- $(C_1-C_4)$ -alkylthio mit jeweils 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen; Phenyl;  $C_1-C_4$ -Alkylsulfonyl und Halogen- $(C_1-C_4)$ -alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen und Di- $(C_1-C_4)$ -alkylamino; für einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebenenfalls anelierten 6-gliedrigen, aromatischen Heterocyclus steht, welcher wenigstens ein Stickstoffatom enthält und wobei als Substituenten die oben bei  $Ar^1$  aufgeführten Arylsubstituenten infrage kommen, oder für die Gruppe



steht, wobei  
 $n$  für die Zahlen 1 oder 2 steht.

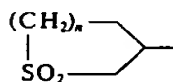
Besonders bevorzugt werden die neuen Verbindungen der Formel (Id), in welcher

$R^1$  für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis

6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor- und Chloratomen, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Substituenten unsubstituiertes Phenyl oder einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl genannt seien und wobei als Phenylsubstituenten die unter Ar<sup>1</sup> aufgeführten Arylsubstituenten infrage kommen; R<sup>1</sup> weiterhin für Halogenalkenyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor und Chlor, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, Alkylthioalkyl, Alkylsulfonylalkyl oder Alkylsulfinylalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, Alkoxy-carbonylalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, einen 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituierten Heterocyclus, insbesondere Furanyl oder Thienyl; Furanylmethyl, Thienylmethyl oder

R<sup>1</sup> weiterhin für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Naphthyl, Benzyl, Phenylethyl, Phenoxymethyl, Phenoxyethyl, Phenylthiomethyl oder Phenylthioethyl steht, wobei als Phenylsubstituenten jeweils die unter Ar<sup>1</sup> aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen; R<sup>1</sup> weiterhin für die Gruppierungen -NH-CO-R<sup>10</sup> oder -CO-OR<sup>11</sup> steht, worin R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> jeweils unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl stehen,

Ar<sup>1</sup> für einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Phenylsubstituenten infrage kommen: Halogen; Nitro; Cyano; Carboxyl; Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen; C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy; C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylthio; C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinoxy; Halogen-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alkyl, Halogen-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxy oder Halogen-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylthio mit jeweils 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen; Phenyl; C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylsulfonyl und Halogen-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 7 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen; und Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alkylamino; Ar<sup>1</sup> ferner für einen gegebenenfalls substituierten und/oder gegebenenfalls anellierten 6-gliedrigen, aromatischen Heterocyclus, welcher wenigstens ein Stickstoffatom enthält und wobei als Substituenten die oben bei Ar<sup>1</sup> aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen, oder für die Gruppe



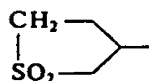
wobei  
n für die Zahlen 1 oder 2 steht.

Ganz besonders bevorzugt sind die neuen Verbindungen der Formel (Id), in welcher

R<sup>1</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Cyclopropyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, Vinyl, Allyl, Butenyl, Propargyl, 2-Phenylvinyl, Chlorallyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methylthiomethyl, Ethylthiomethyl, Methylsulfonylmethyl, Methylsulfonylethyl, Ethylsulfonylmethyl, Ethylsulfonylethyl, Methylsulfonylmethyl, Methylsulfonylethyl, Ethylsulfonylmethyl, Ethylsulfonylethyl, Furanyl, Pyridyl, Thienyl, Furanylmethyl, Thienylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Methoxycarbonylmethyl,

R<sup>1</sup> weiterhin für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Naphthyl, Benzyl, Phenylethyl, Phenoxymethyl, Phenylthiomethyl, wobei als Phenylsubstituenten jeweils die unter Ar<sup>1</sup> aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen; R<sup>1</sup> weiterhin für die Gruppierungen -NH-CO-R<sup>10</sup> oder -CO-O-R<sup>11</sup> steht, worin R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> jeweils unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder Phenyl stehen,

Ar<sup>1</sup> für einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Phenylsubstituenten infrage kommen: Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, Carboxyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Propargyloxy, Trifluormethyl, 2-Chlorethyl, 3-Chlorpropyl, Methylthio, Ethylthio, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Phenyl, Methylsulfonyl, Trifluormethylsulfonyl; Dimethylamino, Diethylamino; für jeweils einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Pyridyl, Benzothiazolyl und Benzoxazolyl steht, wobei als Substituenten Nitro, Chlor, Cyano, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethoxy und Trifluormethyl genannt seien oder für die Gruppe



steht.

Bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (If), in welcher

R<sup>1-1</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert durch unsubstituiertes Phenyl oder durch einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei als Phenylsubstituenten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl und Halogen-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxy



genannt seien,  $R^{1-1}$  weiterhin für jeweils einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls substituiertes Aralkyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, wobei als Arylsubstituenten jeweils Halogen, Nitro, Cyano, Carboxyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy, Halogen- $(C_1-C_4)$ -alkyl, Halogen- $(C_1-C_4)$ -alkoxy, Halogen- $(C_1-C_4)$ -alkylthio, Phenyl,  $C_1-C_4$ -Alkylsulfonyl, Halogen- $(C_1-C_4)$ -alkylsulfonyl und Di- $(C_1-C_4)$ -alkylamino genannt seien;  $R^{1-1}$  ferner für einen 5- oder 6-gliedrigen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituierten Heterocyclen, der ein oder zwei gleiche oder verschiedene Heteroatome, insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, enthalten kann; für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Furanyl- $C_1-C_4$ -alkyl oder Thienyl- $C_1-C_4$ -alkyl steht, oder

$R^{1-1}$  weiterhin für die Gruppe  $-NH-CO-R^{10}$  steht, wobei

$R^{10}$  für  $C_1-C_6$ -Alkyl oder Phenyl steht,

$R^{7-1}$  für Wasserstoff,  $C_1-C_6$ -Alkyl, Halogen- $C_1-C_6$ -alkyl,  $C_2-C_6$ -Alkenyl, Halogen- $C_2-C_6$ -alkenyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy- $C_1-C_6$ -alkyl, gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Aralkyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, wobei als Arylsubstituenten jeweils Halogen,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy, Halogen- $C_1-C_4$ -alkyl und Di- $(C_1-C_4)$ -alkylamino genannt seien, und

$R^{7-2}$  für Wasserstoff und Methyl steht,

wobei die Verbindung 1-Phenyl-3-(4-methoxyphenyl)-4-N,N-dimethylamino-pyrazolin-5-on ausgenommen ist.

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (If), in welcher

$R^{1-1}$  für  $C_1-C_6$ -Alkoxy, Alkenyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert durch Phenyl oder gegebenenfalls substituiert durch einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei als Phenylsubstituenten Fluor, Chlor,  $C_1-C_3$ -Alkyl,  $C_1-C_3$ -Alkoxy, Halogen- $(C_1-C_3)$ -alkyl und Halogen- $(C_1-C_4)$ -alkoxy genannt seien;  $R^{1-1}$  weiterhin für jeweils einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl oder Naphthyl oder jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach gleich oder verschieden substituiertes Benzyl oder Phenethyl, wobei als Phenylsubstituenten jeweils Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Carboxyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methyl, Ethyl, Methoxy, Halogen- $C_1-C_2$ -alkyl, Halogen- $(C_1-C_2)$ -alkoxy, Halogen- $(C_1-C_2)$ -alkylthio mit jeweils 1 bis 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie Fluor oder Chlor, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Trifluormethylsulfonyl, Dimethylamino und Diethylamino genannt seien;  $R^{1-1}$  ferner für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Furanylmethyl, Furanylethyl, Thienylmethyl oder Thienylethyl oder  $R^{1-1}$  weiterhin die Gruppe  $-NH-CO-R^{10}$  steht, wobei

$R^{10}$  für  $C_1-C_4$ -Alkyl oder Phenyl steht,

$R^{7-1}$  für Wasserstoff,  $C_1-C_6$ -Alkyl, Halogen- $C_1-C_4$ -alkyl,  $C_2-C_4$ -Alkenyl, Halogen- $C_2-C_4$ -alkenyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy- $C_1-C_6$ -alkyl, jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Benzyl oder Phenethyl oder gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Phenylsubstituenten jeweils Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Halogen- $C_1-C_2$ -alkyl, insbesondere Trifluormethyl, Dimethylamino und Diethylamino genannt seien, und

$R^{7-2}$  für Wasserstoff oder Methyl steht,

wobei die Verbindung 1-Phenyl-3-(4-methoxyphenyl)-4-N,N-dimethylamino-pyrazolin-5-on ausgenommen ist.

Ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (If), in welcher

$R^{1-1}$  für  $C_1-C_4$ -Alkoxy, Vinyl, Allyl, Butenyl, 2-Phenylvinyl, 2-(2-Trifluormethylphenyl)vinyl, jeweils einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls einfach bis dreifach gleich oder verschieden substituiertes Benzyl, wobei als Phenylsubstituenten jeweils Fluor, Chlor, Nitro, Cyano, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methyl, Ethyl, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylsulfonyl, Methylsulfonyl, Dimethylamino und Diethylamino genannt seien;  $R^{1-1}$  weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Furanylmethyl oder Thienylmethyl oder für die Gruppe  $-NH-CO-R^{10}$  steht, wobei

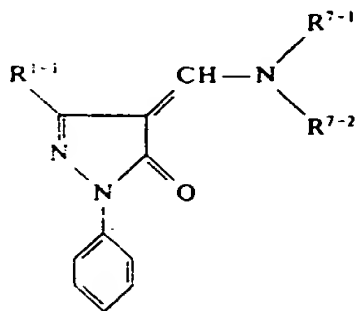
$R^{10}$  für Methyl, Ethyl oder Phenyl steht,

$R^{7-1}$  für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, Halogen- $C_1-C_2$ -alkyl, insbesondere Trifluormethyl, Allyl, Propargyl, Halogen- $C_2-C_3$ -alkenyl,  $C_1-C_2$ -Alkoxy- $C_1-C_2$ -alkyl, jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Benzyl oder Phenethyl oder einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht, wobei als Phenylsubstituenten jeweils Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl und Dimethylamino genannt seien, und

$R^{7-2}$  für Wasserstoff oder Methyl steht,

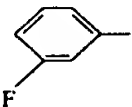
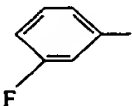
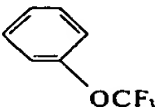
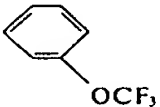
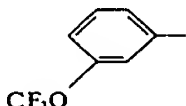
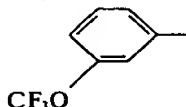
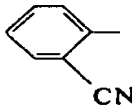
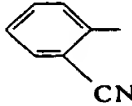
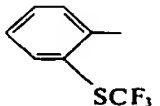
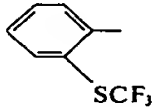
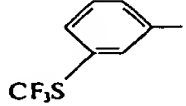
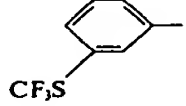
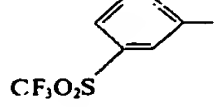
wobei die Verbindung 1-Phenyl-3-(4-methoxyphenyl)-4-N,N-dimethylamino-pyrazolin-5-on ausgenommen ist.

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (If) genannt:

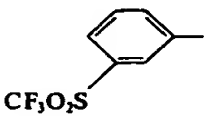
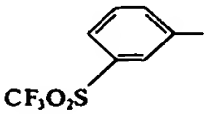
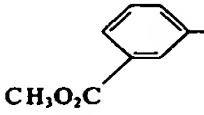
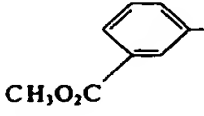
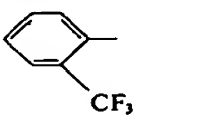
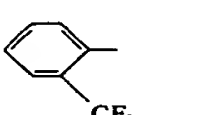
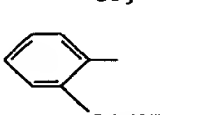
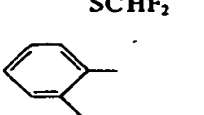
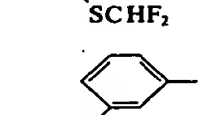
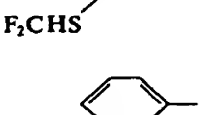
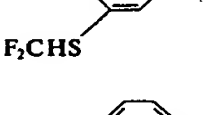
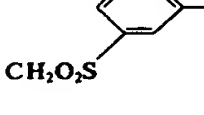


(If) 5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

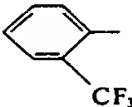
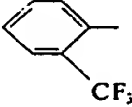
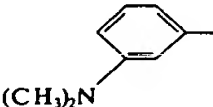
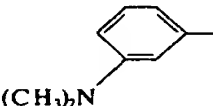
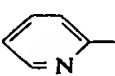
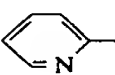
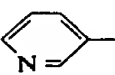
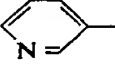
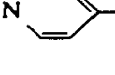
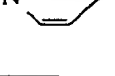




Tabelle 2



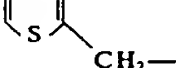
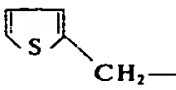
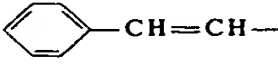
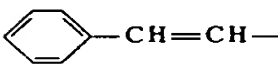
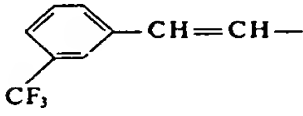
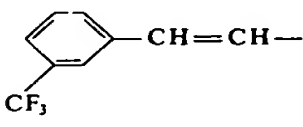
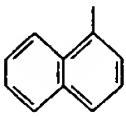
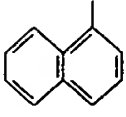
$R^{1-1}$	$R^{7-1}$	$R^{7-2}$
	$CH_3$	$CH_3$
	H	$CH_3$
	$CH_3$	$CH_3$
	H	$CH_3$
	$CH_3$	$CH_3$
	H	$CH_3$
	$CH_3$	$CH_3$
	H	$CH_3$
	$CH_3$	$CH_3$
	H	$CH_3$
	$CH_3$	$CH_3$
	H	$CH_3$
	$CH_3$	$CH_3$

# OS 37 28 278

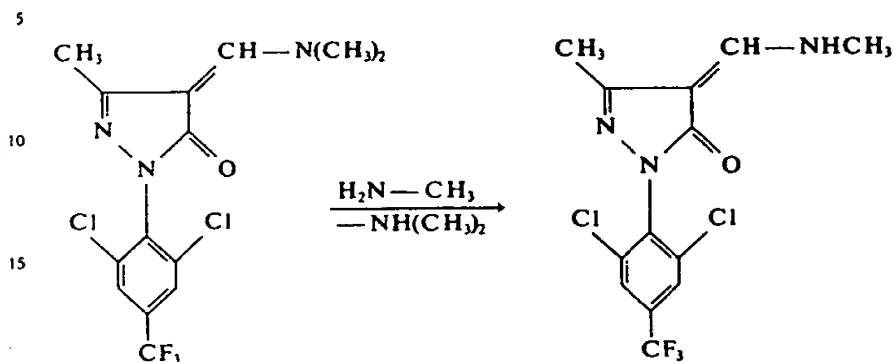
$R^{1-1}$	$R^{1-1}$	$R^{1-2}$
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>

OS 37 28 278

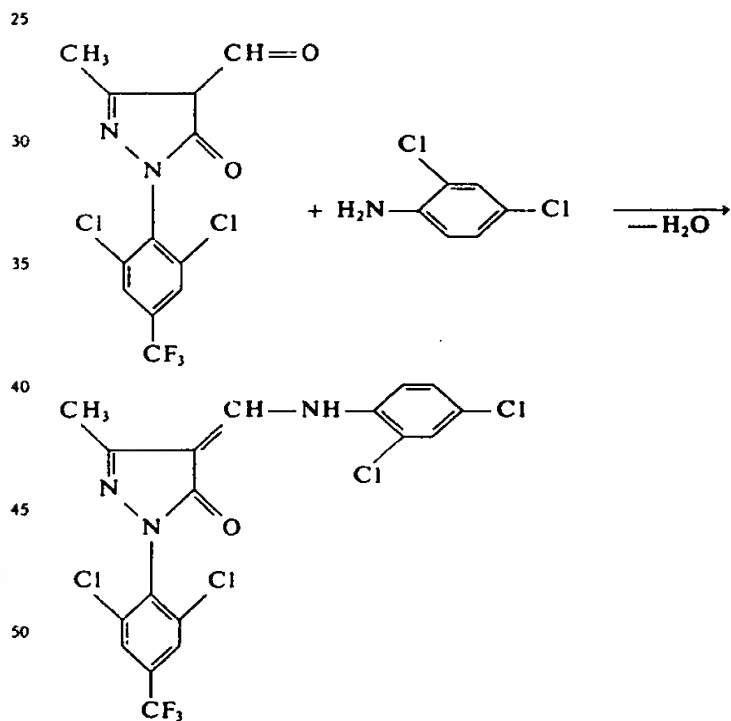
$R^{1-1}$	$R^{7-1}$	$R^{7-2}$
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>

$R^{1-1}$	$R^{7-1}$	$R^{7-2}$
	$CH_3$	$CH_3$
	H	$CH_3$
	$CH_3$	$CH_3$
	H	$CH_3$
	$CH_3$	$CH_3$
	H	$CH_3$
	$CH_3$	$CH_3$
	H	$CH_3$
	$CH_3$	$CH_3$
	H	$CH_3$

Verwendet man als Ausgangsstoffe beispielsweise 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-4-(N,N-dimethylaminomethyliden)-3-methyl-pyrazolin-5-on und Methylamin, so läßt sich der Reaktionsablauf zur Herstellung der substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (I a) gemäß Verfahrensvariante (I a/a) durch das folgende Formelschema beschreiben:



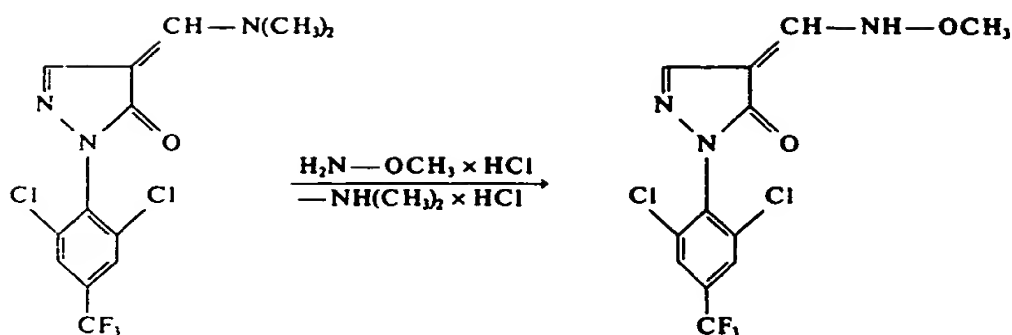
Verwendet man als Ausgangsstoffe beispielsweise 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-4-formyl-3-methyl-pyrazolin-5-on und 2,4-Dichloranilin, so läßt sich der Reaktionsablauf zur Herstellung der substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (I a) gemäß Verfahrensvariante (I a/b) durch das folgende Formelschema beschreiben:



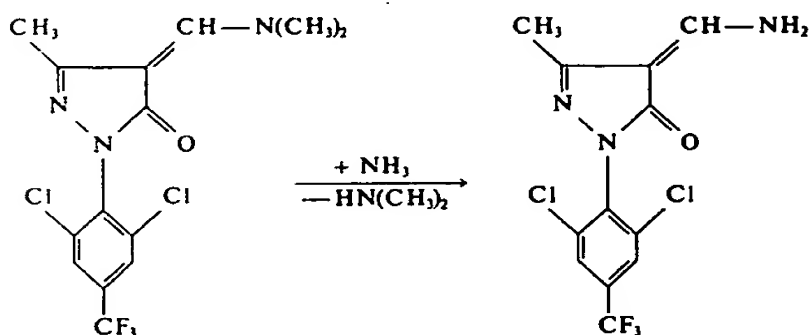
Verwendet man als Ausgangsstoffe beispielsweise 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-(N,N-dimethylaminomethyliden)-pyrazolin-5-on und N-Methylhydroxylamin-Hydrochlorid, so läßt sich der Reaktionsablauf zur Herstellung der substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (I b) durch das folgende Formelschema beschreiben:

60

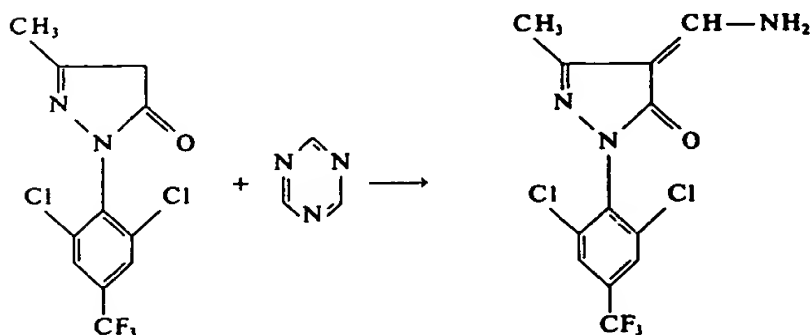
65



Verwendet man als Ausgangsstoffe beispielsweise 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-4-(N,N-dimethylaminomethyliden)-3-methyl-pyrazolin-5-on und Ammoniak, so läßt sich der Reaktionsablauf zur Herstellung der substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (I c) gemäß Verfahrensvariante (I c/a) durch das folgende Formelschema beschreiben:

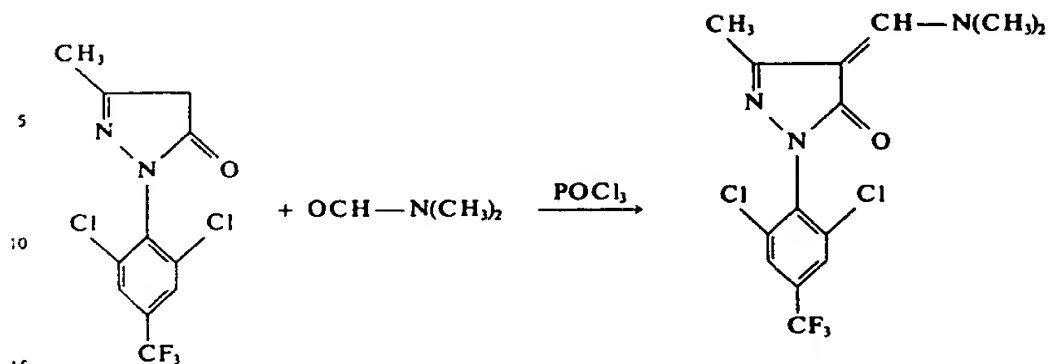


Verwendet man als Ausgangsstoffe beispielsweise 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-3-methyl-pyrazolin-5-on und 1,3,5-Triazin, so läßt sich der Reaktionsablauf zur Herstellung der substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (I c) gemäß Verfahrensvariante (I c/b) durch das folgende Formelschema beschreiben:

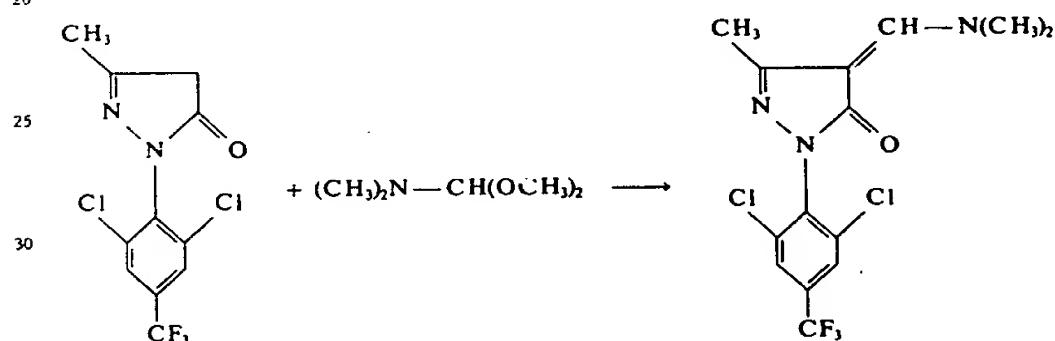


Verwendet man als Ausgangsstoffe beispielsweise 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-3-methyl-pyrazolin-5-on und Dimethylformamid in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, so läßt sich der Reaktionsablauf zur Herstellung der substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (I d) gemäß Verfahrensvariante (I d/a) durch das folgende Formelschema beschreiben:





Verwendet man als Ausgangsstoffe beispielsweise 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-3-methyl-pyrazolin-5-on und N,N-Dimethylformamiddimethylacetal, so läßt sich der Reaktionsablauf zur Herstellung der substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (I d) gemäß Verfahrensvariante (I d/β) durch das folgende Formelschema beschreiben:



Die als Ausgangsstoffe zur Herstellung der substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (I) zu verwendenden Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (III)



in welcher

$R^1$  und Ar für diejenigen Reste stehen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der Stoffe der Formel (I) für diese Substituenten genannt wurden,

sind teilweise bekannt [vgl. Zh.Obshch. Khimii, 32, (12) 4050 (1962)].

Die als Ausgangsstoffe zur Herstellung der substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (I a), (I b) und (I c) zu verwendenden erfindungsgemäßen Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (I d)



in welcher

$R^1$  und  $Ar^1$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, ausgenommen die Verbindungen 1-(4-Nitro-phenyl)-3-methyl-4-(N,N-dimethylamino-methyliden)-pyrazolin-5-on und 1-(4-Sulfophenyl)-3-methyl-4-(N,N-dimethylamino-methyliden)-pyrazolin-5-on,

sind neu, Teil der vorliegenden Erfindung und wie bereits beschrieben, herstellbar.

Die dazu benötigten Verbindungen der Formel (VIII) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannte Ausgangsprodukten der Formel (III), die gleichzeitig zum Teil erfindungsgemäßen Endprodukte der Formel (I d) genannt:

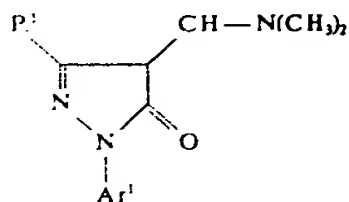
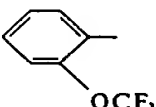
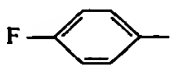
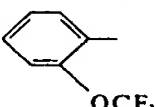
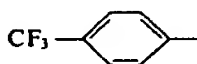
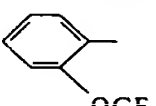
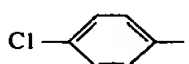
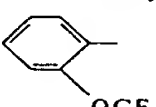
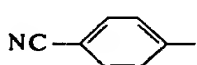
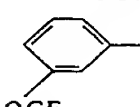
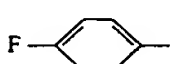
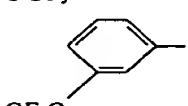
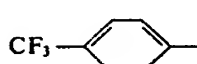
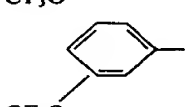
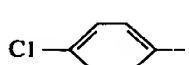
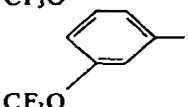
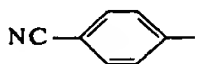
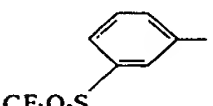
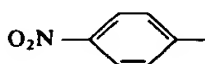
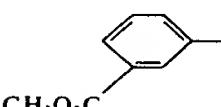
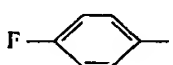
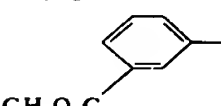
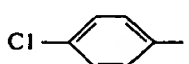
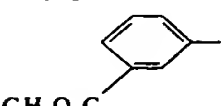
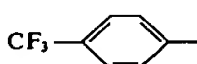
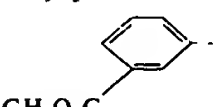
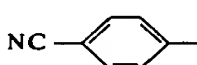
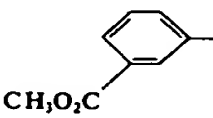
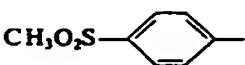
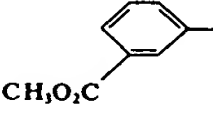
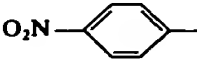
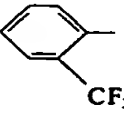
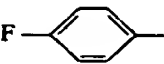
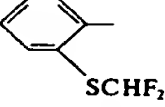

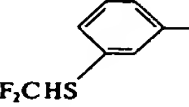
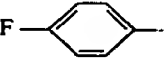
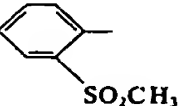

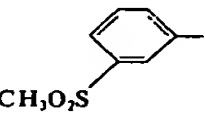
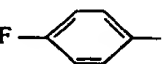
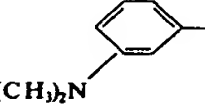
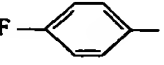
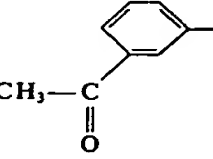

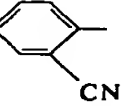
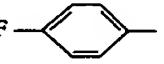
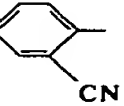
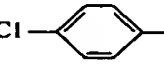
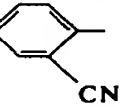
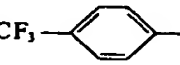
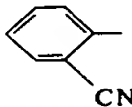
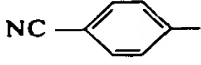
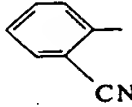

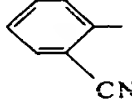
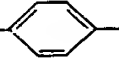
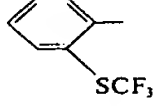
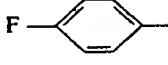
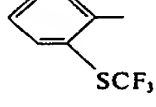
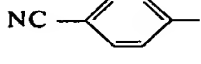
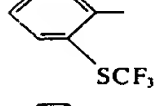
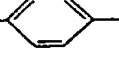
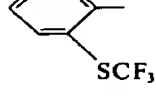
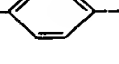
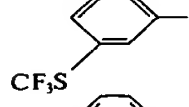
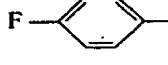
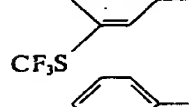
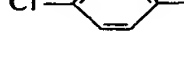
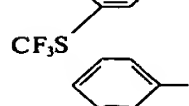

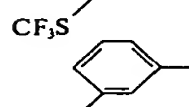
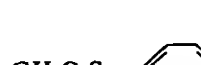
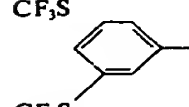
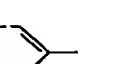
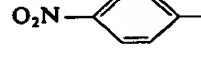
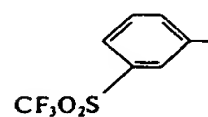
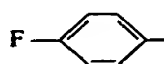
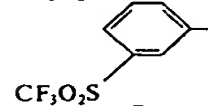
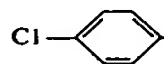
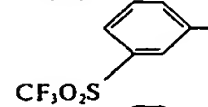
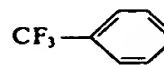
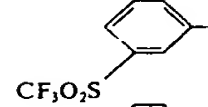
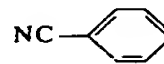
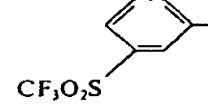
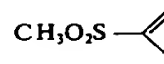
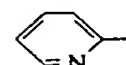
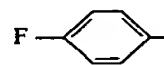
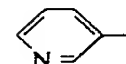
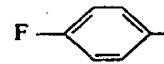
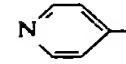
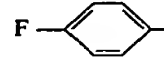
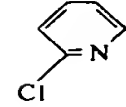
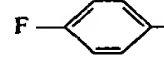
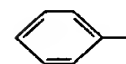
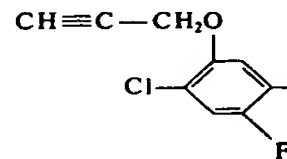
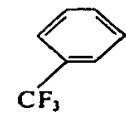
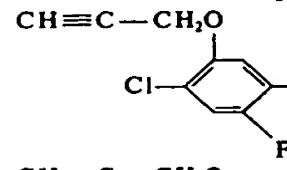
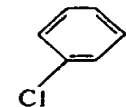
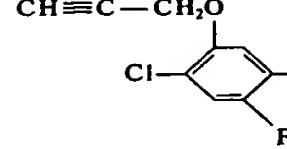


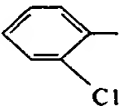
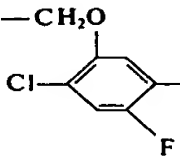
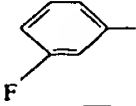
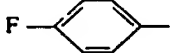
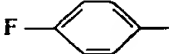
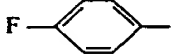

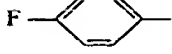

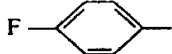

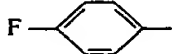
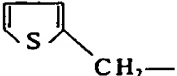
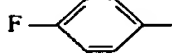
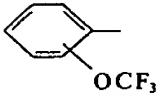
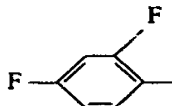
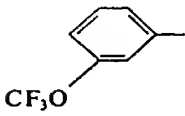
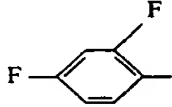
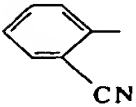
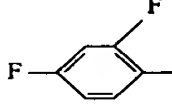
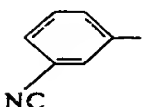
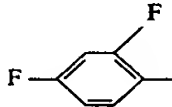
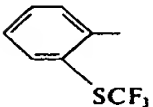
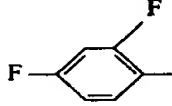
Tabelle 3

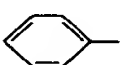
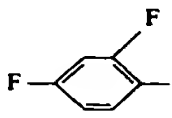
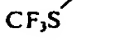
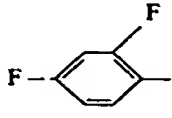
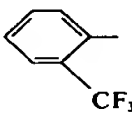
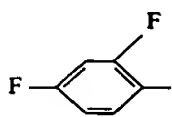
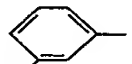
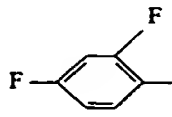
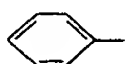
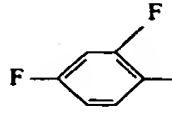
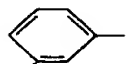
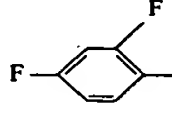
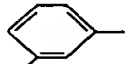
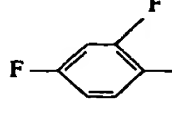
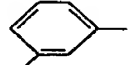
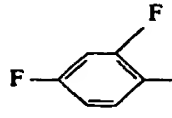
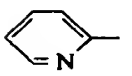
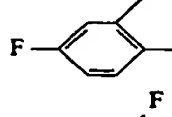
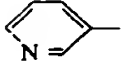
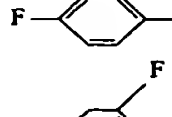



R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>
	F- 
	CF <sub>3</sub> - 
	Cl- 
	NC- 
	F- 
	CF <sub>3</sub> - 
	Cl- 
	NC- 
	O <sub>2</sub> N- 
	F- 
	Cl- 
	CF <sub>3</sub> - 
	NC- 

R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	


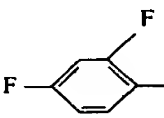

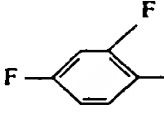
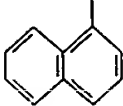
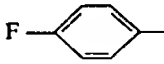
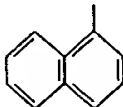
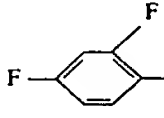
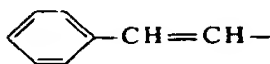
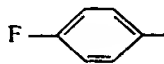
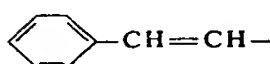
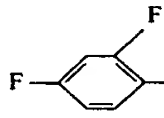
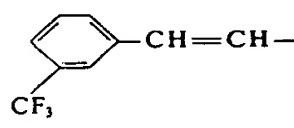
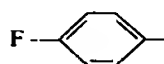
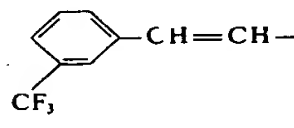
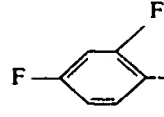
R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>
	NC- 
	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S- 
	O <sub>2</sub> N- 
	F- 
	NC- 
	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S- 
	O <sub>2</sub> N- 
	F- 
	Cl- 
	CF <sub>3</sub> - 
	NC- 
	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S- 
	O <sub>2</sub> N- 

R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	

R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	

R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	

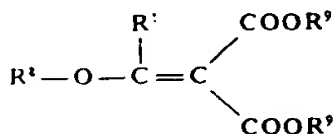


R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>
	
	
	
	
	
	
	
	

Die Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (VI) sind teilweise bekannt und teilweise Gegenstand einer nicht zum veröffentlichten Stand der Technik gehörenden Patentanmeldung der Anmelderin (vgl. die Deutsche Anmeldung P 36 25 686).

Man erhält die neuen und bekannten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel VI beispielsweise, indem man

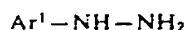
1.) Alkoxymethylenmalonester der Formel (IX)



(IX)

in welcher

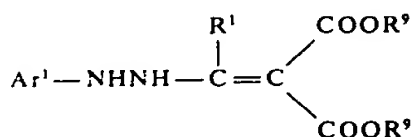
$\text{R}^1$  die oben angegebene Bedeutung hat und  $\text{R}^8$  und  $\text{R}^9$  unabhängig voneinander für Methyl oder Ethyl stehen, mit Arylhydrazinen der Formel (X)



(X)

in welcher

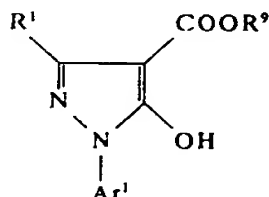
$\text{Ar}^1$  die oben angegebene Bedeutung hat, zunächst in einer ersten Stufe gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Methanol oder Ethanol, bei Temperaturen zwischen  $10^\circ\text{C}$  und  $80^\circ\text{C}$  umgesetzt, wobei das intermediär auftretende Zwischenprodukt der Formel (XI)



(XI)

in welcher

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^9$  und  $\text{Ar}^1$  die oben angegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls isoliert und in einer separaten Reaktionsstufe cyclisiert werden kann, und die so erhältlichen Pyrazolcarbonsäureester der Formel (XII)



(XII)

in welcher

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^9$  und  $\text{Ar}^1$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, in einer zweiten Stufe gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Methanol, und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, wie beispielsweise Natriumhydroxid, bei Temperaturen zwischen  $30^\circ\text{C}$  und  $70^\circ\text{C}$  decarboxyliert werden.

Die Cyclisierung und anschließende Decarboxylierung kann gegebenenfalls auch in einer Reaktionsstufe als 'Eintopfverfahren' durchgeführt werden (vgl. z. B. Liebigs Ann. Chem. 373, 142 (1910) sowie die Herstellungsbeispiele.

Die Alkoxymethylenmalonester der Formel (IX) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die Arylhydrazine der Formel (X) sind bekannt bzw. können nach bekannten Verfahren erhalten werden (vgl. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band X, 2; S. 203, Thieme Verlag Stuttgart 1967)

oder man erhält die Verbindungen der Formel (VI),

2.) indem man  $\beta$ -Ketoester der Formel (XIII)



(XIII)

in welcher

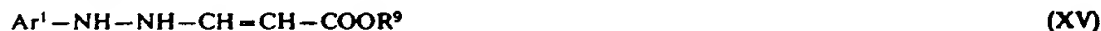
$\text{R}^1$  und  $\text{R}^9$  die oben angegebene Bedeutung haben, mit Arylhydrazinen der Formel (X) gegebenenfalls in

Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Toluol, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C umsetzt (vgl. beispielsweise j. Am. Chem. Soc. 64, 2133 (1942), oder

3. indem man Propiolester der Formel (XIV)



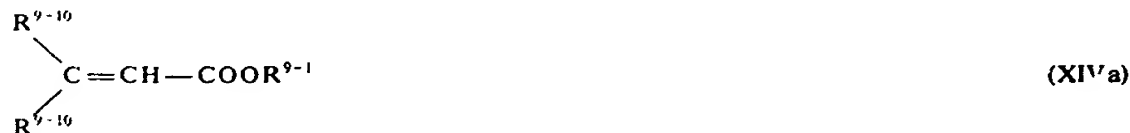
R<sup>9</sup> die oben angegebene Bedeutung hat, mit Arylhydrazinen der Formel (X), gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Toluol, bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C umsetzt, und die so erhältliche Zwischenstufe der Formel (XV)



in welcher

Ar<sup>1</sup> und R<sup>9</sup> die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer starken Base, wie z. B. Natriummethylat und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Methanol, bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C, oder

4.) indem man Verbindungen der Formel (XIV a)



in welcher

R<sup>9-1</sup> für C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, steht, mit Arylhydrazinen der Formel (X) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Ethanol bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C umsetzt, und die so erhältliche Zwischenstufe der Formel (XV a)



in welcher

Ar<sup>1</sup> und R<sup>9-1</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart einer starken Base wie z. B. Natriummethylat und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Ethanol bei Temperaturen zwischen 50°C und 150°C umsetzt.

Die Propiolester der Formel (XIV) und die Verbindungen der Formel XIV a sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. ).

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (VI) genannt:

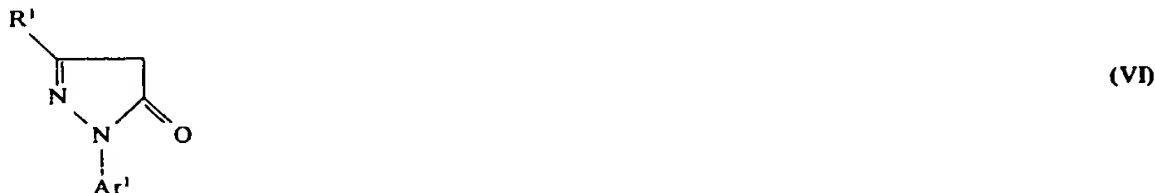
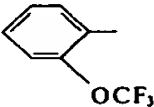
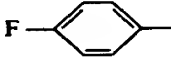
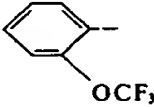
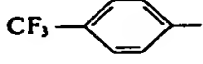
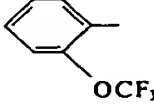
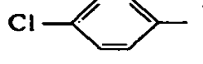
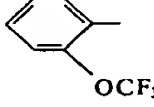
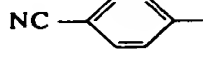
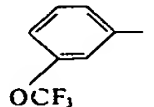
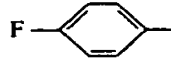
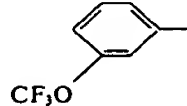
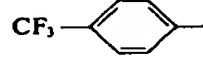
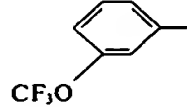
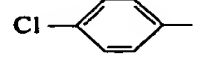
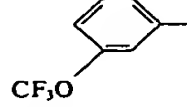
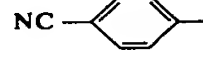
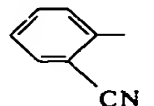
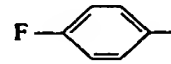
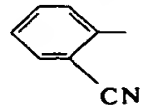
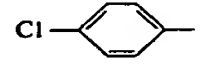
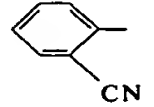
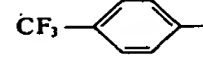
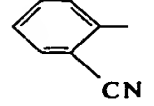
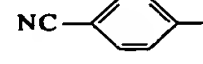
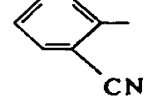
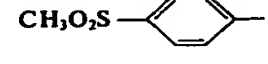
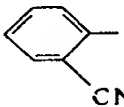
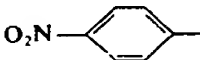
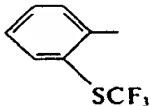
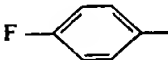
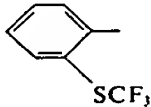
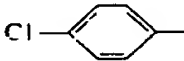
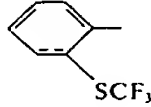
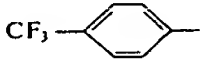
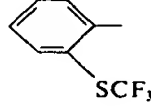
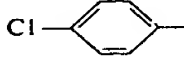
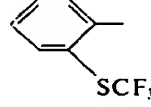
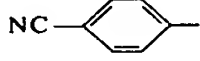
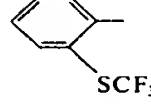
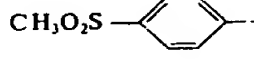
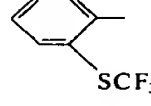
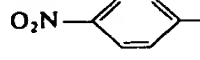
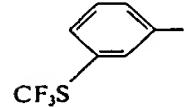
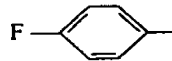
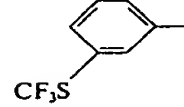
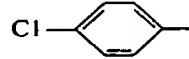
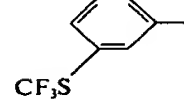
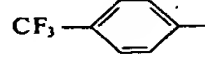
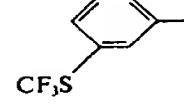
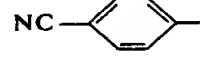
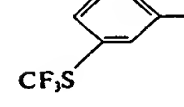
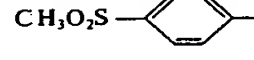
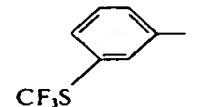
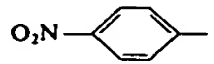
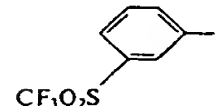
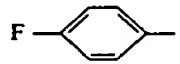
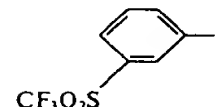
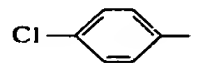
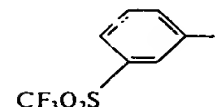
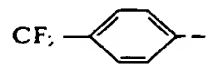
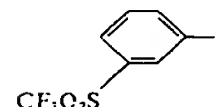
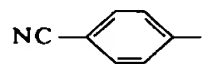
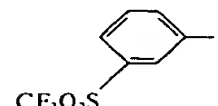
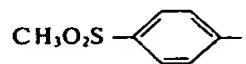
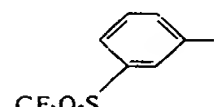
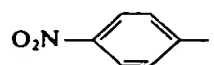
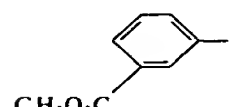
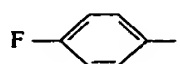
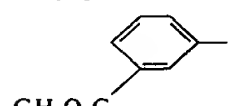
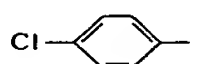
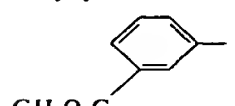
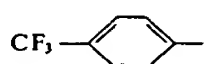
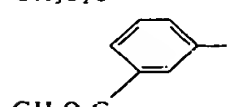
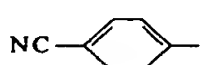
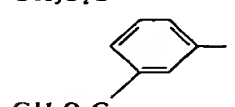
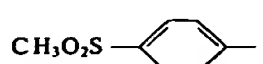
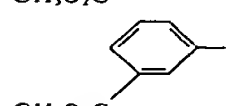
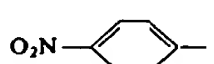
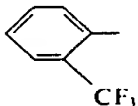
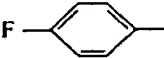
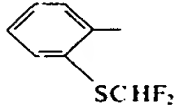
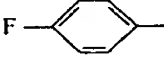
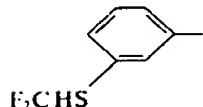

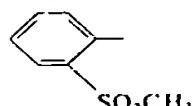
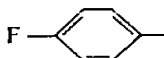
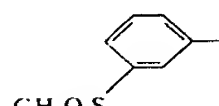
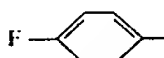
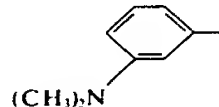
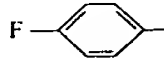
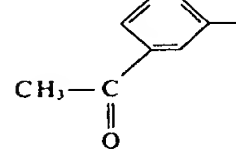
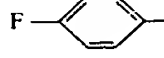
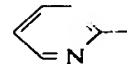
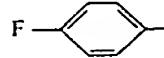
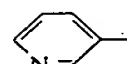
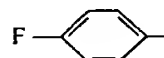
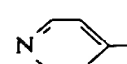
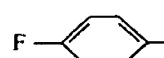
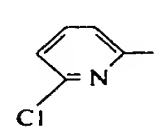
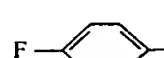
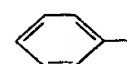
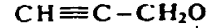
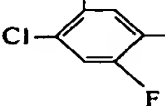


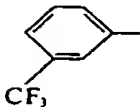
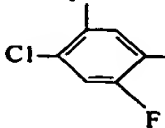
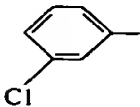
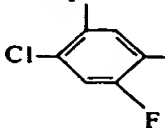
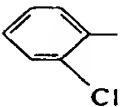
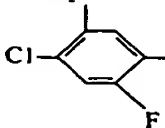
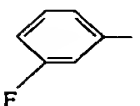
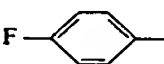
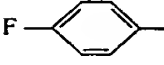
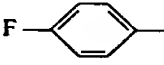



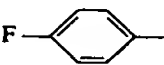

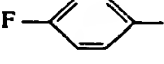
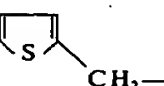
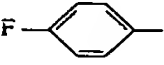
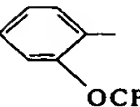
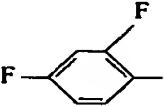
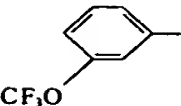
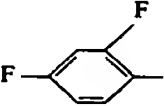
Tabelle 4

R <sup>I</sup>	Ar <sup>I</sup>
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	

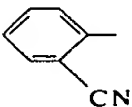
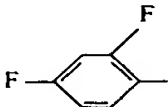
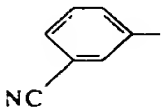
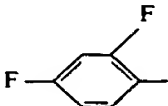
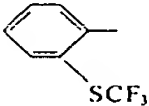
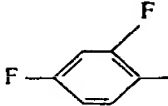
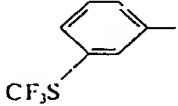
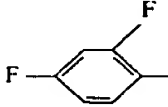
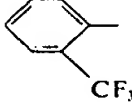
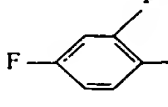
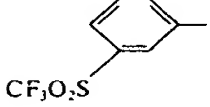
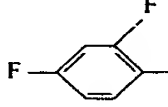
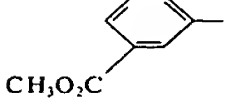
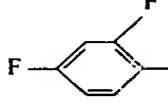
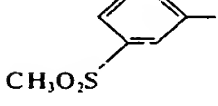
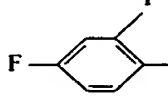
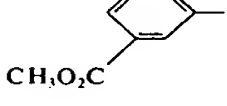
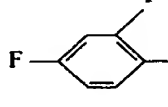
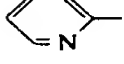
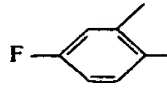
R <sup>I</sup>	Ar <sup>I</sup>
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	

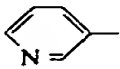
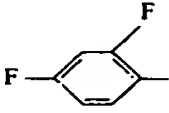
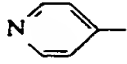
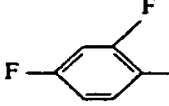

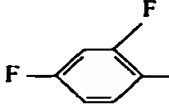

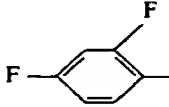

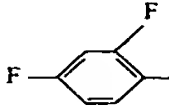
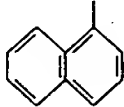
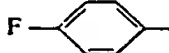
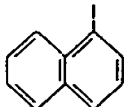
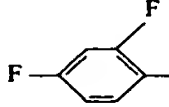
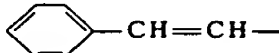
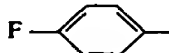
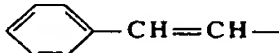
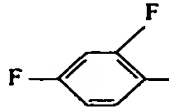
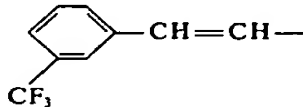
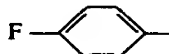
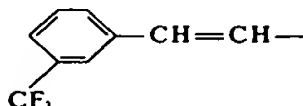
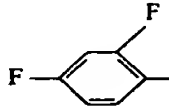
R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	

R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	

R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>
	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ 
	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ 
	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$ 
	
	
	
	
	
	
	
	



R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	

R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (Ia/α) und (Ia/β) außerdem als Ausgangsstoffe zu verwendenden Amine sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) steht R<sup>7</sup> für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (Ia) für diesen Substituenten genannt wurden.

Die Amine der Formel (II) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die als Ausgangsstoffe zur Herstellung der substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (I) zu verwendenden 4-Formyl-pyrazolin-5-on Derivate der Formel (IVa)



in welcher

R<sup>1</sup> und Ar für diejenigen Reste stehen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der Stoffe der Formel (I) für diese Substituenten genannt wurden,

sind teilweise bekannt [Kurkorskaya, L. N., Zh. Org. Khim., 11 (8), 1734 (1975)].

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (Ia/β) außerdem als Ausgangsstoffe zu verwendenden 4-Formyl-pyrazolin-5-on Derivate sind durch die Formel (IV) allgemein definiert.

In dieser Formel (IV) stehen R<sup>1</sup> und Ar<sup>1</sup> für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (Ia) für diese Substituenten genannt wurden.

Die Verbindungen der Formel (IV) sind neu und Teil der vorliegenden Erfindung.

Die Verbindungen der Formel (IV) können erhalten werden, indem man 4-(N,N-Dimethylamino-methylen)-pyrazolin-5-on Derivate der Formel (Id)



in welcher

R<sup>1</sup> und Ar<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base hydrolysiert. Die Herstellung der Ausgangsstoffe der Formel (IV) erfolgt vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln.

Als solche kommen dabei praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrakohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methyl-isopropyl- und Methyl-isobutyl-keton, Ester wie Essigsäuremethylester und -ethyl-ester, Nitrile wie z. B. Acetonitril und Propionitril, Amide wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methyl-pyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylen-sulfon und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Als Basen kommen Alkalimetallhydroxide, wie z. B. Natrium- und Kaliumhydroxid Erdalkalihydroxide, wie z. B. Calcium-hydroxid, Alkalicarbonat und -alkoholate wie Natrium- und Kaliumcarbonat, Natrium- und Kaliummetholat bzw. -ethylat, infrage, welche im Überschuß eingesetzt werden.

Die zur Herstellung der substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (Ib) außerdem als Ausgangsstoffe zu verwendenden Hydroxylamine sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel (V) steht R<sup>6</sup> vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (Ib) vorzugsweise für diesen Substituenten genannt wurden.

Die Hydroxylamine der Formel (V) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Herstellung der substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formeln (Ia), (Ib), und (Ic) außerdem als Ausgangsstoffe zu verwendenden 4-(N,N-Dimethylamino-methylen)-pyrazolin-5-on Derivate, die Teil der Erfindung sind, sind durch die Formel (Id) allgemein definiert.

Das zur Herstellung der substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (Ic) gemäß Verfahrensvariante

(Ic/β) weiterhin benötigte 1,3,5-Triazin der Formel (VII) ist eine allgemein bekannte Verbindung der organischen Chemie.

Das zur Herstellung der substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (Ic) gemäß Verfahrensvariante (Ic/β) außerdem als Ausgangsstoffe zu verwendenden Pyrazolin-5-on sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel (VI) stehen R<sup>1</sup> und Ar<sup>1</sup> vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (Ic) vorzugsweise für diese Substituenten genannt wurden.

Die Verbindungen der Formel (VI) wurden bereits oben bei der Beschreibung der Ausgangsstoffe zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (Id) beschrieben. Die Verfahren zur Herstellung der neuen Pyrazolin-5-on Derivate der Formeln (Ia), (Ib), (Ic) und (Id) werden vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen dabei praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel oder wäßrige Systeme infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Alkohole wie Methanol, Ethanol, Methoxyethanol, Propanol oder t-Butanol, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methyl-isopropyl- und Methyl-isobutyl-eton, Ester wie Essigsäuremethylester und -ethylester, Nitrile wie z. B. Acetonitril und Propionitril, Amide wie z. B. Dimethyl-formamid, Dimethylacetamid und N-Methyl-pyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon und Hexamethylphosphorsäuretriamid, oder auch Wasser oder wäßrig-organische Zweiphasen-Gemische, wie Dichlormethan-Wasser oder Toluol-Wasser.

Die Reaktionstemperaturen können bei den Verfahren zur Herstellung der neuen Pyrazolin-5-on Derivate der Formeln (Ia), (Ib), (Ic) und (Id) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 180°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 150°C.

Die Verfahren zur Herstellung der neuen Pyrazolin-5-on Derivate der Formeln (Ia) bis (Id) werden im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt. Unter bestimmten Voraussetzungen kann jedoch auch unter erhöhtem oder vermindertem Druck gearbeitet werden.

Zur Durchführung der Verfahren zur Herstellung der neuen Pyrazolin-5-on Derivate der Formeln (Ia), (Ib), (Ic) und (Id) werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt.

Es ist jedoch auch möglich, eine der beiden jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung und Isolierung erfolgt nach üblichen Methoden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (Ia) bis (Id) bzw. die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel (I) können gegebenenfalls mit einer Säure oder Base in salzartige Verbindungen übergeführt werden.

Zur Herstellung von Säureadditionssalzen der Verbindungen der Formeln (I) bis (Id) kommen vorzugsweise folgende Säuren in Frage: Die Halogenwasserstoffsäuren, wie z. B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, insbesondere die Chlorwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z. B. Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure, Milchsäure, sowie Sulfonsäuren, wie z. B. p-Toluolsulfonsäure und 1,5-Naphthalindisulfonsäure.

Die Säureadditionssalze der Verbindungen der Formeln (I) bis (Id) können in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, z. B. durch Lösen einer Verbindung der Formeln (I) bis (Id) in einem geeigneten organischen Lösungsmittel und Hinzufügen der Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, erhalten werden und in bekannter Weise, z. B. durch Abfiltrieren, isoliert und gegebenenfalls durch Waschen mit einem inerten organischen Lösungsmittel gereinigt werden.

Zur Herstellung von Basenadditionssalzen der Verbindungen der Formel (Ib) kommen vorzugsweise Amine in Frage: die Alkylamine, wie z. B. Methyl- und Dimethylamin; Cycloalkylamine, wie z. B. Cyclopentyl- und Cyclohexylamin; heterocyclische Amine, wie Piperidin, Pyrrolidin und Pyrazol. Weiterhin auch Alkali- und Erdalkalihydroxide, wie z. B. Natrium- und Kaliumhydroxid. Die Herstellung kann wie bei den Säureadditionssalzen beschrieben erfolgen.

Die Verfahrensbedingungen bei der Herstellung von Pyrazolin-5-on Derivaten der Formel (If) gemäß den Verfahrensvarianten (If/α und β) entsprechen den Reaktionsbedingungen, die bereits oben bei der Beschreibung der Verfahren (Ia/α und β) genannt wurden.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (If/α und β) als Ausgangsstoffe benötigten Amine sind durch die Formel (IIa) allgemein definiert. In der Formel (IIa) steht R<sup>1-1</sup> für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (If) für diesen Substituenten genannt wurden. Die Amine der Formel (IIa) sind bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Auf die weiterhin benötigten Verbindungen der Formel (IIIa) ist bereits oben bei der Beschreibung der Stoffe der Formel (III) näher eingegangen worden. In der Formel (IIIa) hat R<sup>1-1</sup> diejenigen Bedeutungen, die bereits bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (If) für diesen Substituenten genannt wurden.

Die beim Verfahren (If/β) benötigten 4-Formyl-pyrazolin-5-on Derivate der Formeln (IVb) fallen unter die oben beschriebene Formel (IV), R<sup>1-1</sup> in Formel (IVb) hat diejenigen Bedeutungen, die bei der Beschreibung der Stoffe der Formel (If) für diesen Rest genannt wurden.

Die bei dem Verfahren zur Herstellung von substituierten Pyrazolin-5-on Derivaten der Formel (I) bzw. (Ia), (Ib), (Ic) und (Id) mit R<sup>1</sup> = -NH-CO-R<sup>10</sup> benötigten Arylhydrazine der Formel (X), Verbindungen der Formeln (XVI) und (XIX) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden in einfacher Weise darstellen.

[vgl. z. B. Chem. Ber. 28, 478 (1895)].

In den Formeln (X), (XVII), (XVIII), (XIX) und (VIa) haben Ar<sup>1</sup> und R<sup>11</sup> diejenigen Bedeutungen, die bereits bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formeln (Ia), (Ib), (Ic) bzw. (Id) für diese Substituenten angegeben wurden.

- 5 Die erste und zweite Stufe des Verfahrens werden vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen dabei praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Alkohole wie Methanol, Ethanol, Methoxyethanol, Propanol oder t-Butanol, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, 10 Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methyl-isopropyl- und Methyl-isobutylketon, Ester wie Essigsäuremethylester und -ethylester, Essigsäure, Nitrile wie z. B. Acetonitril und Propionitril, Amide wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methyl-pyrrolidon sowie Dime- 15 thylsulfoxid, Tetramethylsulfon und Hexamethylphosphorsäuretriamid. Die zweite Stufe des Verfahrens wird in Gegenwart starker Basen durchgeführt. Vorzugsweise verwendet man Natriummethylat und Natriumethylat.

Die Reaktionstemperaturen können sowohl bei der ersten, als auch der zweiten Stufe in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 180°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 150°C.

- 20 Zur Durchführung des Verfahrens der ersten und zweiten Stufe werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der beiden jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der Acylierung von Verbindungen der Formel (XVIII) kommen 25 inerte organische Lösungsmittel infrage. Vorzugsweise verwendet man aliphatische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol, Ether, wie Diethylether oder Diisopropylether, Ethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ketone, wie Aceton oder Butanon, Methylisopropylketon oder Methylisobutylketon, Ester, wie Essigsäureethylester, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylaceta- 30 mid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Verwendet man Verbindungen der Formel (XIX) in flüssiger Form, so ist es auch möglich, diese in entsprechendem Überschuß als Verdünnungsmittel einzusetzen.

Als Säurebindemittel kommen für die Acylierung alle üblicherweise verwendbaren anorganischen und organischen Basen infrage. Vorzugsweise verwendet man Alkalimetallhydroxide oder -carbonate, wie beispielsweise 35 Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat oder auch tertiäre Amine, wie beispielsweise Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, 4-(N,N-Dimethylamino)-pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Acylierung in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0°C und +180°C, vorzugsweise zwischen 10°C und +150°C.

- 40 Zur Durchführung der Acylierung setzt man pro Mol 3-Amino-pyrazolin-5-on der Formel (XVIII) im allgemeinen 1 bis 20 Mol, vorzugsweise 1 bis 15 Mol an Acylierungsmittel der Formel (XIX) und im allgemeinen 1 bis 3 Mol, vorzugsweise 1 bis 2 Mol an Säurebindemittel ein. Die Reaktionsführung, Aufarbeitung und Isolierung der Verbindungen der Formel (VIa) erfolgt in üblicher Art und Weise.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defloians, Desiccants, Krautabtötungsmittel und 45 insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z. B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

- 50 Dikotyle Unkräuter der Gattungen

Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea.

- 55 Dikotyle Kulturen der Gattungen

Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

- 60 Monokotyle Unkräuter der Gattungen

Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitalis, Phleum, Poa, Festuca, Eieusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Firmbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

- 65 Monokotyle Kulturen der Gattungen

Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt,

sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z. B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z. B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich sehr gut zur selektiven Bekämpfung mono- und dikotyler Unkräuter in mono- und dikotylen Kulturen im Vor- und Nachauflaufverfahren.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe weisen u. a. eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen praktisch eingesetzt werden. Die Wirkstoffe sind z. B. für den Gebrauch als Pflanzenschutzmittel geeignet, besonders als Fungizide.

Fungizide Mittel im Pflanzenschutz werden eingesetzt zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Phythium-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;

Phytophthora-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*;

Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder *Pseudoperonospora cubensis*;

Plasmopara-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;

Peronospora-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;

Erysiphe-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;

Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*; Podosphaera-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*;

Venturia-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;

Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres* oder *P. graminea* (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);

*Cochliobolus*-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus* (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);

*Uromyces*-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;

*Puccinia*-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita*;

*Tilletia*-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*;

*Ustilago*-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;

*Pellicularia*-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasakii*;

*Pyricularia*-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;

*Fusarium*-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*;

*Botrytis*-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;

*Septoria*-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;

*Leptosphaeria*-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;

*Cercospora*-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;

*Alternaria*-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicae*;

*Pseudocercospora*-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercospora herpotrichoides*.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden. Sie liegen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001%.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g, benötigt.

Bei Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02%, am Wirkungsort erforderlich.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe können mit besonders gutem Erfolg protektiv und systemisch gegen *Phytophthora* bei Tomaten eingesetzt werden.

Außerdem zeigen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe auch eine fungizide Wirkung gegen *Pyricularia* an Reis.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in übliche Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u. ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, alipha-

tische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfractionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyllethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier und/oder schäumerzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylarylpolglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephalline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen können bekannte Herbizide verwendet werden wie z. B. N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-dimethylharnstoff, 3-(3-Chlor-4-methylphenyl)-1,1-dimethylharnstoff, 3-(4-Isopropylphenyl)-1,1-dimethylharnstoff, 3-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluoro-m-tolyl)-1,1-dimethylharnstoff, 2-tert.-Butyl-amino-4-ethylamino-6-methylthio-s-triazin, 2-Chlor-N-[[4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl]-amino]-carbonyl-benzolsulfonamid, 4-Amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on, 4-Amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-ethylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on, 1-Amino-6-ethylthio-3-(2,2-dimethylpropyl)-1,3,5-triazin-2,4-(1H,3H)-dion, 2-[4-[(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridinyl)oxy]-phenoxy]-propionsäure, das R-Enantiomere des 2-[4-[(3,5-Dichlor-2-pyridinyl)oxy]-phenoxy]-propionsäure-(trimethylsilyl)-methylester, 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure, 2-(2,4-Dichlorphenoxy)-propionsäure, 2-(4-Chlor-2-methyl-phenoxy)-propionsäure, 3,5-Diod-4-hydroxy-benzonitril, [(4-Amino-3,5-dichlor-6-fluor-2-pyridinyl)oxy]-essigsäure, 3-Isopropyl-2,1,3-benzothia-diazinon-(4)-2,2-dioxid, N-Methyl-2-(1,3-benzthiazol-2-yloxy)-acetanilid,  $\alpha$ -Chlor-2',6'-diethyl-N-(2-propoxyethyl)-acetanilid, Hexahydro-1H-azepin-1-carbamidsäure-thiolethylester, N,N-Dimethyl-N'-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, 2-Chlor-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-acetamid, 2'-Chlor-2-(4-chlor-o-tolyloxy)-acetanilid, 5-(2,4-Dichlorphenoxy)-2-nitro-benzoesäuremethylester, 2-[[[4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl]-amino]-carbonyl]-amino-sulfonyl]-benzoesäuremethylester, 2-[[[4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinyl]-amino]-carbonyl]-amino-sulfonyl]-methyl-benzoesäuremethylester, N-(3,4-Dichlorphenyl)-propanamid. Einige Mischungen besitzen überraschenderweise auch synergistische Wirkung.

Auch Mischungen mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln sind möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden.

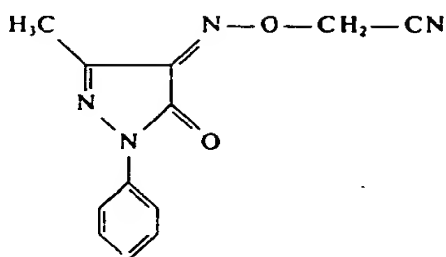
Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,01 und 15 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 0,05 und 10 kg pro ha.

Die Verwendung und die Herstellung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

#### Anwendungsbeispiele

In den folgenden Anwendungsbeispielen werden die nachstehend aufgeführten Verbindungen als Vergleichssubstanzen eingesetzt:



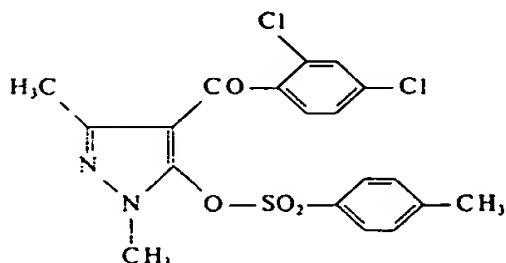
(A)

5

10

4-(Cyanimethyloximino)-3-methyl-1-phenyl-pyrazolin-5-on (bekannt aus EP-OS 01 66 171) und

15



(B)

20

25

[4-(2,4-Dichlorbenzoyl)-1,3-dimethylpyrazol-5-yl]-4-methylphenylsulfonat (bekannt aus DE-OS 25 13 750, Seite 43).

30

#### Beispiel A

##### Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

35

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

40

0% = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

45

100% = totale Vernichtung

In diesem Test zeigen z. B. die Verbindungen der folgenden Tabelle A eine deutlich bessere herbizide Wirksamkeit als die Vergleichssubstanz (B).

50

55

60

65



Tabelle A

Wirkstoff	Pre emergence Test/Gewächshaus							
	Aufwand- menge g/ha	Baum- wolle	Reis	Amaran- thus	Portulak	Sinapis	Viola	Echino- chloa
B (bekannt)	500	0	0	0	0	0	0	0
Ia-17	500	0	0	100	100	95	100	90
Ia-42	500	10	20	100	100	80	100	70
Ia-55	500	0	40	95	100	100	70	90
Ia-87	500	10	0	100	100	70	70	40
Ia-106	500	10	0	100	100	70	95	60
Ia-111	500	10	0	100	80	70	80	60
Ia-133	500	0	0	100	90	50	90	20
Ia-137	500	10	0	80	80	90	95	30
Ia-146	500	0	0	100	100	90	70	70
Ia-153	500	10	20	100	60	100	100	90
Ia-154	500	10	10	100	100	100	70	90
Ia-172	500	20	0	100	100	70	90	90
Ia-188	500	0	0	95	80	50	-	60
Ia-189	500	10	0	100	100	70	-	70
Ia-190	500	10	20	100	100	95	-	80

## Beispiel B

## Post-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton  
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5–15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 2000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

0% = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)  
 100% = totale Vernichtung

In diesem Test zeigen z. B. die in der folgenden Tabelle B aufgeführten Verbindungen insbesondere in Reis und Weizen eine sehr gute herbizide Wirkung.

Tabelle B

Wirkstoff	Post emergence Test/Gewächshaus							5
	Aufwand- menge g/ha	Reis	Weizen	Amaran- thus	Galium	Viola	Setaria	
Ia-17	1000	10	0	100	70	80	80	10
Ia-42	1000	10	60	80	100	90	100	
Ia-55	1000	20	20	90	20	80	95	
Ia-87	500	10	0	80	-	70	40	15
Ia-111	1000	60	40	100	60	90	90	
Ia-133	500	30	20	90	70	90	70	
Ia-136	500	10	0	95	70	80	80	20
Ia-137	1000	0	0	95	50	95	70	
Ia-142	1000	20	20	90	30	70	50	
Ia-146	1000	10	10	95	80	50	60	25
Ia-153	1000	10	10	100	100	95	100	
Ia-154	1000	20	10	60	30	70	60	
Ia-172	1000	0	10	100	60	90	100	30
Ia-183	500	30	20	80	60	80	95	
Ia-187	500	60	20	70	60	90	70	
Ia-188	1000	30	0	80	10	80	40	35
Ia-189	1000	30	0	100	95	95	50	
Ia-190	1000	30	0	90	50	100	70	

## Beispiel C

Phytophthora-Test (Tomate)/systemisch

40

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf systemische Eigenschaften wird die Wirkstoffzubereitung auf Einheitserde gegossen, in der sich junge versuchsbereite Pflanzen befinden. 3 Tage nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von Phytophthora infestans inokuliert.

Die Pflanzen werden in einer Inkubationskabine mit 100% relativer Luftfeuchtigkeit und ca. 20°C aufgestellt.

3 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

In diesem Test zeigen z. B. die erfindungsgemäßen Stoffe [(Ic)-1], [(Ic)-2], [(Ic)-5], [(Ic)-6], [(Ic)-12] und [(Ic)-13] eine bessere Wirksamkeit als die Vergleichssubstanz (A).

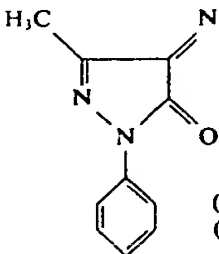
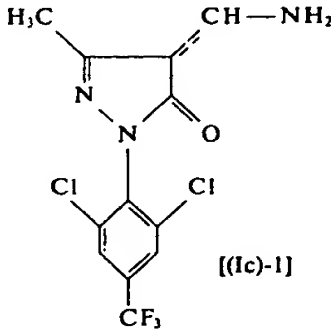
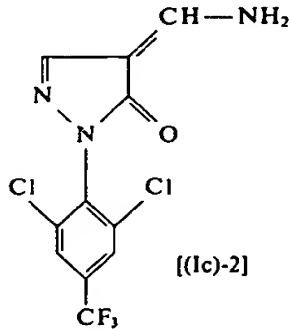
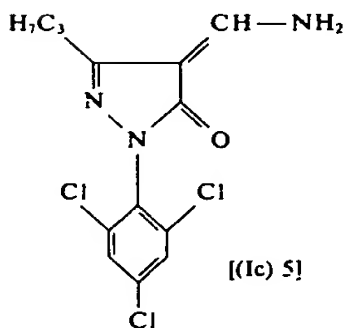
55

60

65

Tabelle C

## Phytophthora-Test (Tomate)/systematisch

Wirkstoff	Befall in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 100 ppm
 <p>(A) (bekannt)</p>	70
 <p>[(Ic)-1]</p>	10
 <p>[(Ic)-2]</p>	24
 <p>[(Ic) 5]</p>	5

# OS 37 28 278

In diesem Test zeigen z. B. die erfindungsgemäßen Stoffe [(Ic)-1], [(Ic)-2], [(Ic)-6], [(Ib)-11] und [(Ia)-11] eine bessere Wirksamkeit als die Vergleichssubstanz (A).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

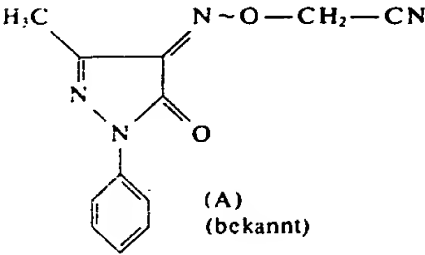
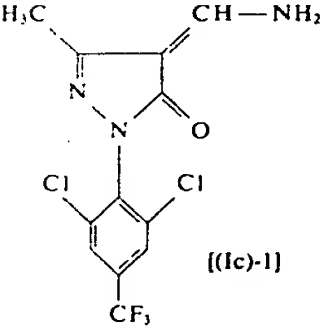
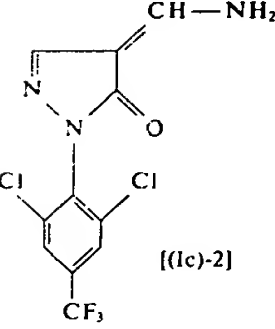
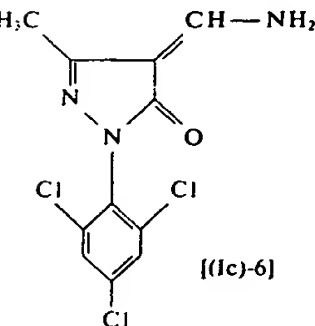
55

60

65

Tabelle D

## Phytophthora-Test (Tomate)/protektiv

Wirkstoff	Befall in % bei einer Wirkstoffkonzentration von 10 ppm
 <p>(A) (bekannt)</p>	63
 <p>[(Ic)-1]</p>	7
 <p>[(Ic)-2]</p>	10
 <p>[(Ic)-6]</p>	10

Wirkstoff

Befall in % bei einer  
Wirkstoffkonzentration  
von 10 ppm

5



10

30

15

[(lb)-11]



20

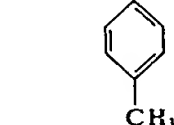


25

30

30

[(la)-11]

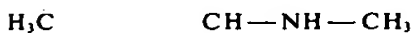


35

## Herstellungsbeispiele

## Beispiel 1:

40



45

[(la)-1]

50

(Variante [(la)-a])

55

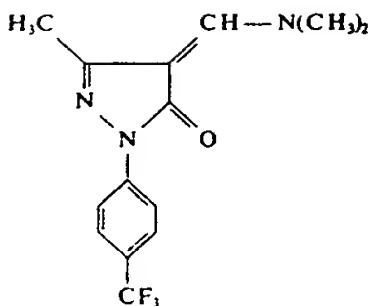
5 g (0,0168 Mol) 1-(4-Trifluormethyl-phenyl)-4-N,N-dimethylamino-methyliden-3-methyl-pyrazolin-5-on werden in 50 ml Methanol gelöst und nach Zugabe von 14 g 30%iger Methylaminlösung bis zum vollständigen Umsatz bei Raumtemperatur gerührt (chromatographische Kontrolle). Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Petrolether verrührt, das Produkt abgesaugt und getrocknet.

60

Man erhält 3,8 g (79,1% der Theorie) 1-(4-Trifluormethyl-phenyl)-4-methylamino-methyliden-3-methyl-pyrazolin-5-on vom Schmelzpunkt 129–130°C.

65

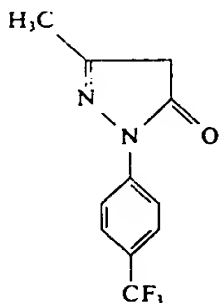
## Herstellung der Ausgangsstoffe:



[(III-69) entspricht einer Verbindung der Formel (Id)]

28,6 g (0,12 Mol) 1-(4-Trifluormethyl-phenyl)-3-methyl-pyrazolin-5-on werden in 150 ml Toluol aufgenommen und nach Zugabe von 10,9 g (0,129 Mol) N,N-Dimethylformamid-dimethylacetal bis zum vollständigen Umsatz (chromatographische Kontrolle) bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Petrolether verrührt, das Produkt abgesaugt und getrocknet.

Man erhält 29,4 g (82,6% der Theorie) 1-(4-Trifluor-methyl-phenyl)-4-N,N-dimethylamino-methyliden-3-methyl-pyrazolin-5-on vom Schmelzpunkt 230–233° C.



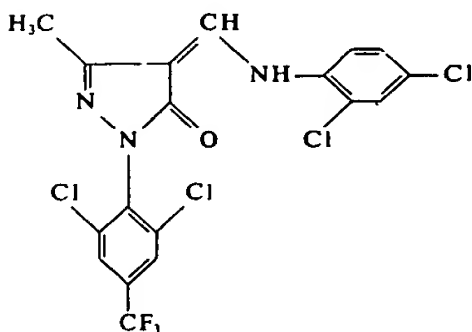
(VI-1)

(Verfahren 2)

22,2 g (0,17 Mol) Acetessigsäureethylester und 30 g (0,170 Mol) 4-Trifluormethyl-hydrazin werden nach Zugabe einer Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure 24 Stunden in Toluol am Wasserabscheider erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird mit Petrolether verrührt, das Produkt abgesaugt und getrocknet.

Man erhält 28,6 g (69,5% der Theorie) 1-(4-Trifluor-methyl-phenyl)-3-methyl-pyrazolin-5-on vom Schmelzpunkt 130° C.

Beispiel 2



[(Ia)-2]

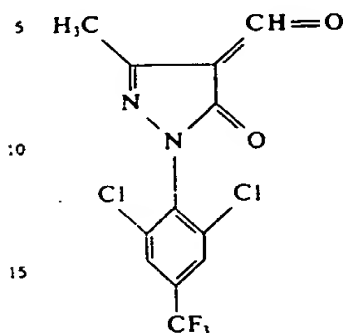
(Variante [(Ia)-β])

5 g (0,0148 Mol) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-4-formyl-3-methyl-pyrazolin-5-on werden in 50 ml Dioxan aufgenommen und nach Zugabe von 2,4 g (0,0148 Mol) 2,4-Dichloranilin 30 Minuten auf 80° C erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Petrolether verrührt, das Produkt abgesaugt und getrocknet.

Man erhält 5,0 g (70% der Theorie) 4-[(2,4-Dichlor-phenylamino)-methyliden]-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-

phenyl)-3-methyl-pyrazolin-5-on vom Schmelzpunkt 230–232°C.

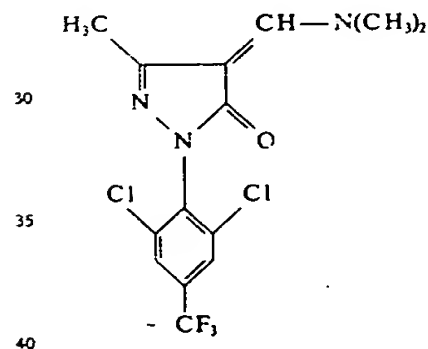
### Herstellung der Ausgangsstoffe



(IV-1)

20 7,32 g (0,02 Mol) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-3-methyl-4-N,N-dimethylamino-methyliden-pyrazolin-5-on werden in 70 ml Wasser suspendiert und nach Zugabe von 1,12 g (0,02 Mol) Kaliumhydroxid 3 Stunden bei 45 bis 50°C gerührt. Dann wird auf 0°C abgekühlt, mit 10%-iger Salzsäure angesäuert, der ausgefallene Feststoff abgesaugt und getrocknet.

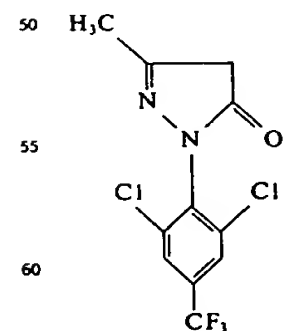
25 Man erhält 6,15 g (90,4% der Theorie) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-4-formyl-3-methyl-pyrazolin-5-on vom Schmelzpunkt 195–197°C.



[(III-1) entspricht einer Verbindung der Formel (Id)]

45 18,7 g (0,06 Mol) 1-(4-Trifluormethyl-2,6-dichlorphenyl)-3-methyl-pyrazolin-5-on werden in 100 ml Toluol aufgenommen und bei Raumtemperatur 7,5 g (0,063 Mol) N,N-Dimethylformamiddimethylacetal zugegeben. Anschließend wird der Reaktionssatz bis zum vollständigen Umsatz (chromatographische Kontrolle) bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand mit Petrolether verrieben, abgesaugt und getrocknet.

Man erhält 21,8 g (99% der Theorie) 1-(4-Trifluormethyl-2,6-dichlorphenyl)-3-methyl-4-N,N-dimethylamino-methyliden-pyrazolin-5-on vom Schmelzpunkt 195°C.



(VI-2)

(Verfahren 2)

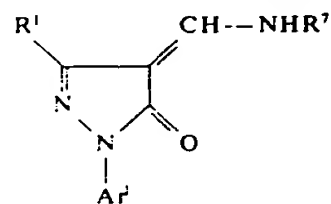
65 116 g (1 Mol) Acetessigsäureethylester und 245 g (1 Mol) 2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenylhydrazin werden in 1 l Toluol nach Zugabe einer katalytischen Menge p-Toluol-sulfonsäure bis zum vollständigen Umsatz



(chromatographische Kontrolle) am Wasserabscheider erhitzt. Anschließend wird im Eisbad abgekühlt, der ausgefallene Feststoff abgesaugt, mit Petrolether verrührt, abgesaugt und getrocknet.

Man erhält 218,5 g (70,2% der Theorie) 1-(4-Trifluor-methyl-2,6-dichlor-phenyl)-3-methyl-pyrazolin-5-on vom Schmelzpunkt 174—175°C.

Analog den Herstellungsbeispielen [(Ia)-1] und [(Ia)-2] und entsprechend den angegebenen Verfahren können die folgenden Endprodukte der Formel (Ia) erhalten werden



(Ia)

10

15

20

25

30

35

40

45

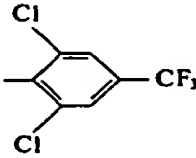
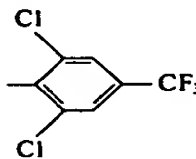
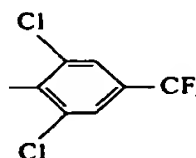
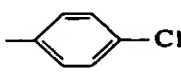
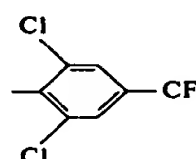
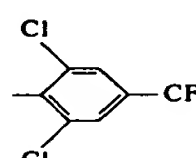
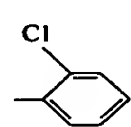
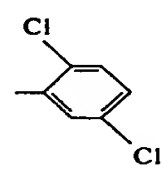
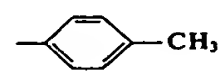
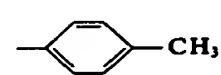
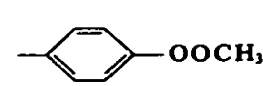
50

55

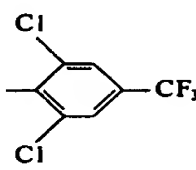
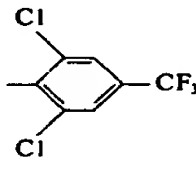
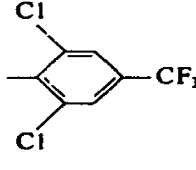
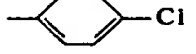
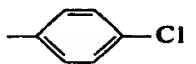
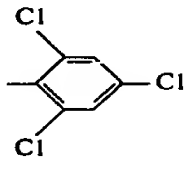
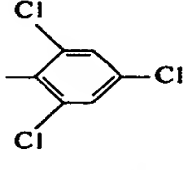
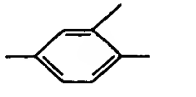
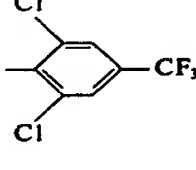
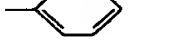

60

65

Tabelle 5

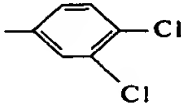
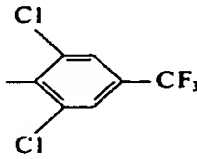
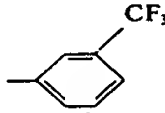
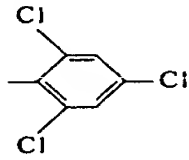

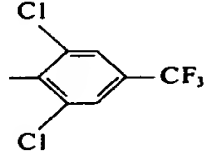


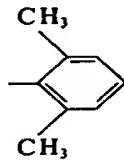
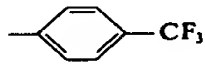
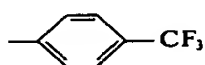
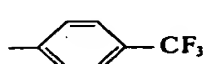
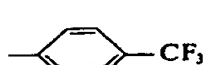
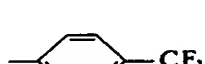
Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>7</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(1a)-3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		199
(1a)-4	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		177
(1a)-5	CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> —CH=CH <sub>2</sub>		152
(1a)-6	CH <sub>3</sub>			239
(1a)-7	CH <sub>3</sub>	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		197
(1a)-8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		198
(1a)-9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		192
(1a)-10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		195
(1a)-11	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		120
(1a)-12	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		98

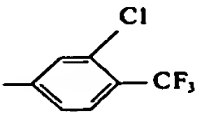
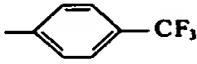
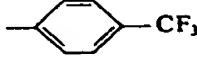
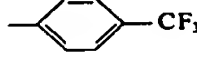
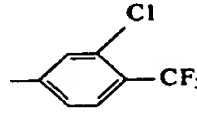
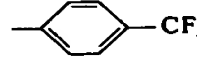
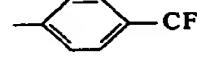
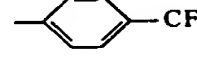
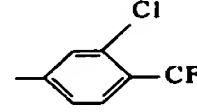
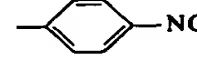
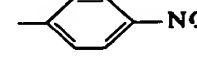
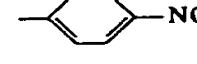
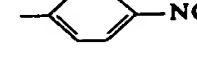
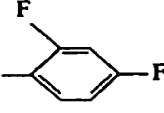
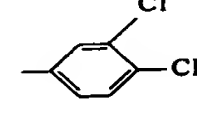
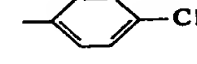
# OS 37 28 278

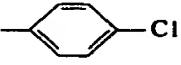
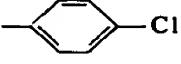
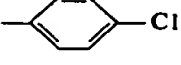
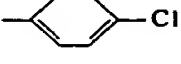
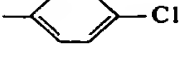
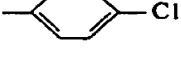
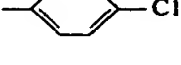
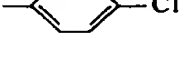
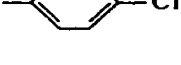
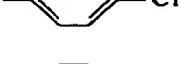
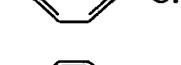
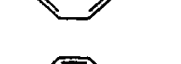
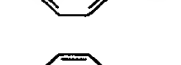
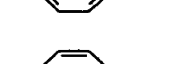

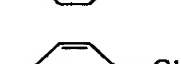

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ia)-13	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>		187-188
(Ia)-14	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>		175
(Ia)-15	—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		207
(Ia)-16	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		195
(Ia)-17	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		126
(Ia)-18	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		216
(Ia)-19	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		227
(Ia)-20	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		130-133
(Ia)-21	H	CH <sub>3</sub>		183
(Ia)-22	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		156
(Ia)-23	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		80

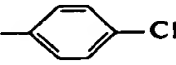
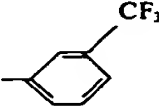
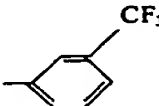
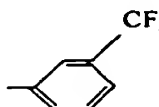
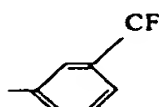

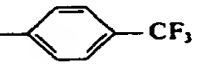
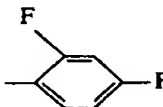
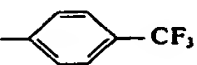
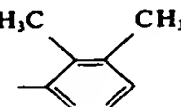
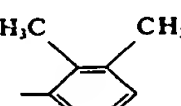
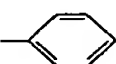

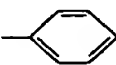
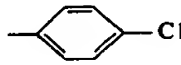
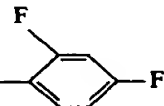
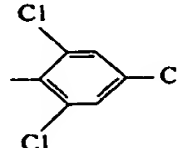
Beispiel Nr.	R <sup>I</sup>	R <sup>7</sup>	Ar <sup>I</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(1a)-24	CH <sub>3</sub>			208–209
(1a)-25	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		231–236
(1a)-26		CH <sub>3</sub>		240–241
(1a)-27	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		158
(1a)-28	CH <sub>3</sub>			206
(1a)-29		CH <sub>3</sub>		216–218
(1a)-30	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		213
(1a)-31	CH <sub>3</sub>			216
(1a)-32	CH <sub>3</sub>			100 (Zers.)

# OS 37 28 278

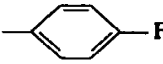
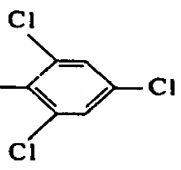
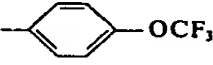
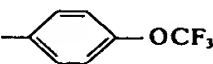
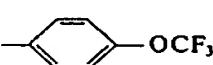
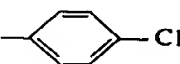
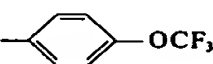
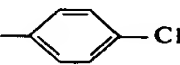
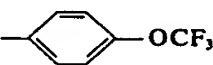
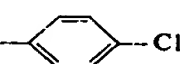
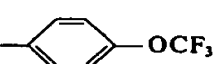
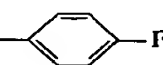
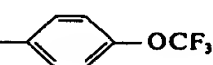
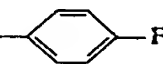
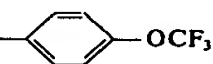
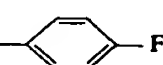
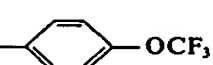
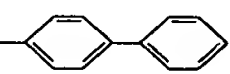
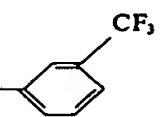
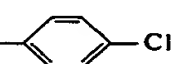
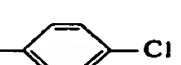
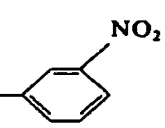
Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ia)-33	CH <sub>3</sub>			172-173
(Ia)-34	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		119-120
(Ia)-35	H	CH <sub>3</sub>		169-171
(Ia)-36	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—CH <sub>2</sub> —C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		95
(Ia)-37	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —CH <sub>3</sub>		69-72
(Ia)-38	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		100
(Ia)-39	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		70-72
(Ia)-40	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		185
(Ia)-41	—CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		145-147
(Ia)-42	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		145-146
(Ia)-43	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		75-77
(Ia)-44	—CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		88-90
(Ia)-45	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		112-114

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ia)-46	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		120-122
(Ia)-47	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		63-64
(Ia)-48	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		41-43
(Ia)-49	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		79
(Ia)-50	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		105-106
(Ia)-51	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		60-61
(Ia)-52	CH <sub>3</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		106
(Ia)-53	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		39-42
(Ia)-54	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		116-118
(Ia)-55	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		215-217
(Ia)-56	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		164-165
(Ia)-57	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		123-124
(Ia)-58	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		149-150
(Ia)-59	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>			204
(Ia)-60	-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>		87-90

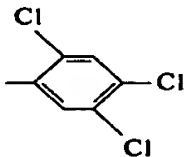
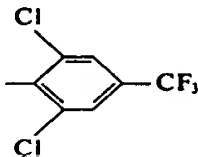
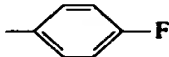
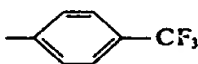
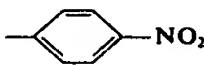
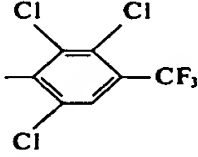
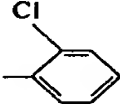
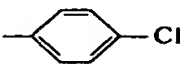
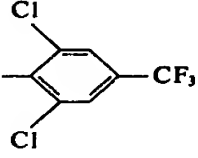
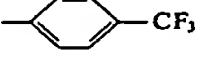
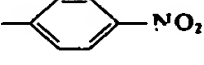
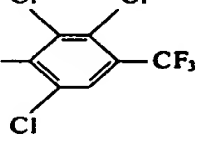
Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ia)-61	—CH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		79–83
(Ia)-62	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>		115–117
(Ia)-63	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		93–96
(Ia)-64	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>		150–160
(Ia)-65	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		172
(Ia)-66	—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		132–134
(Ia)-67	—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		134–136
(Ia)-68	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>		147–151
(Ia)-69	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		76–80
(Ia)-70	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		182
(Ia)-71	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		195–198
(Ia)-72	—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		141–146
(Ia)-73	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		150–162
(Ia)-74	—CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		63–65
(Ia)-75	—CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		93–94
(Ia)-76	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		59–61
(Ia)-77	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		96–98

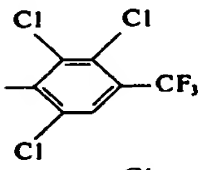
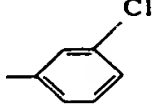
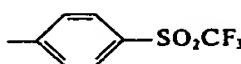
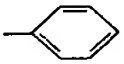
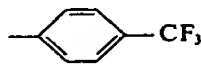
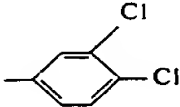
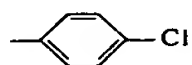
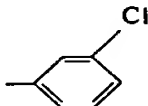
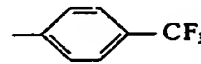
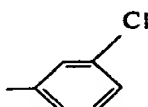
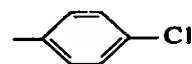
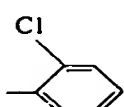
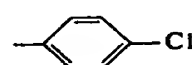
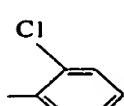
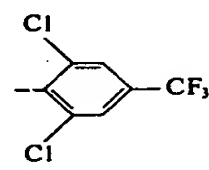
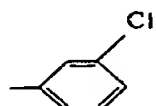
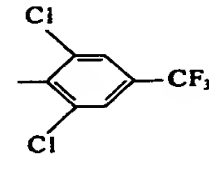
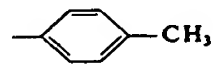

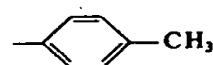
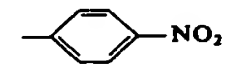
Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ia)-78	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		245–247
(Ia)-79	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		99
(Ia)-80	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		52–53
(Ia)-81	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		51
(Ia)-82	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		44
(Ia)-83	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>			172–174
(Ia)-84	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>			196–200
(Ia)-85	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		123
(Ia)-86	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		166
(Ia)-87		CH <sub>3</sub>		160
(Ia)-88		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		136
(Ia)-89	CH <sub>3</sub>			229–230

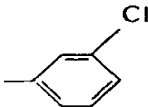
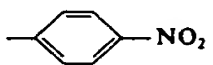
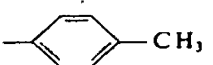
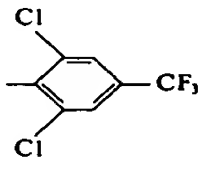
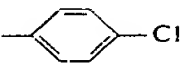
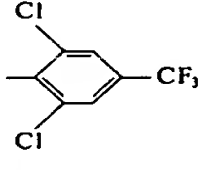

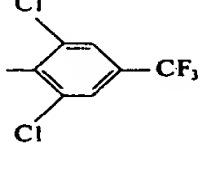
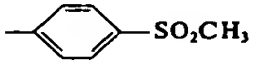
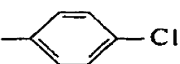
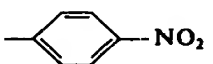
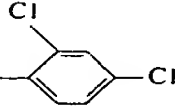
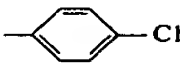
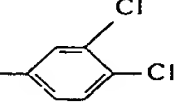
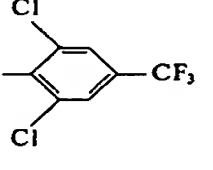
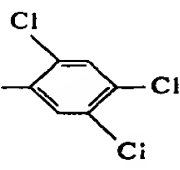
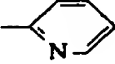
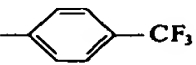


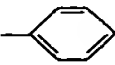

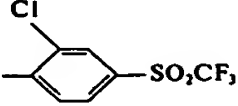

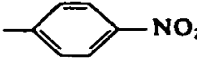
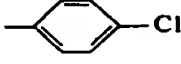
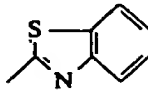
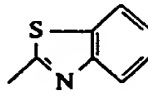
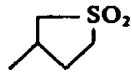

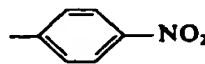
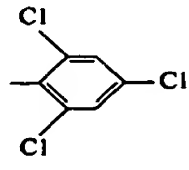
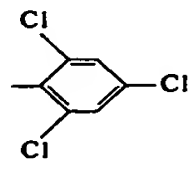
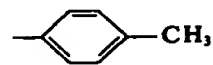
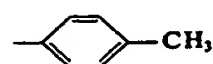
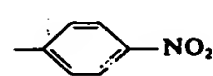
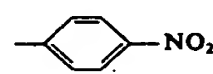
Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>7</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ia)-90	CH <sub>3</sub>			183
(Ia)-91	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		92-94
(Ia)-92	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>		67-68
(Ia)-93	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		53-54
(Ia)-94	CH <sub>3</sub>			182-183
(Ia)-95	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			141-142
(Ia)-96	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>			131-132
(Ia)-97	CH <sub>3</sub>			175-176
(Ia)-98	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			141-142
(Ia)-99	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>			112-113
(Ia)-100	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		93
(Ia)-101	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>		145
(Ia)-102	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		138-139
(Ia)-103	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		195
(Ia)-104	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		210-212

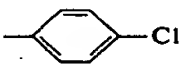
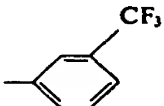
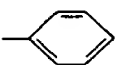
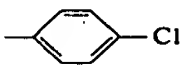
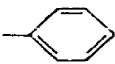
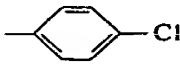
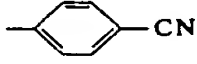
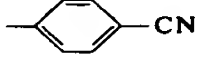
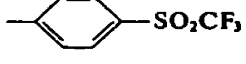
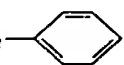
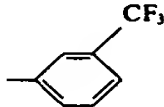
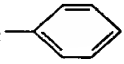
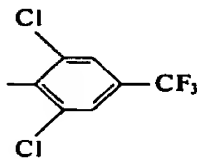
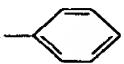
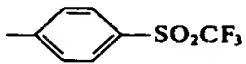
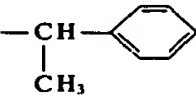
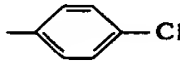
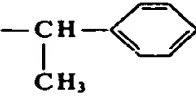
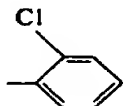
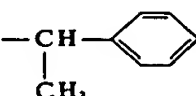
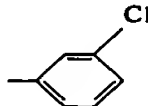
Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ia)-105	CH <sub>3</sub>			160
(Ia)-106	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		68
(Ia)-107	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		147-149
(Ia)-108	-CH <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>		125
(Ia)-109	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		243
(Ia)-110	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		145
(Ia)-111		CH <sub>3</sub>		270
(Ia)-112	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		81
(Ia)-113	-CH <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>		163-167
(Ia)-114		CH <sub>3</sub>		241
(Ia)-115	-CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		103
(Ia)-116	-CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		136
(Ia)-117	-CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		155

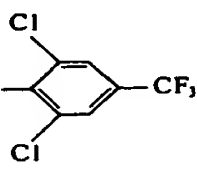
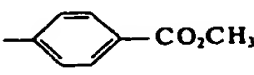
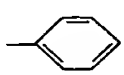
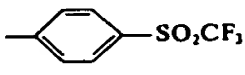
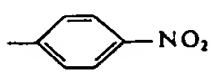
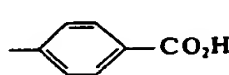
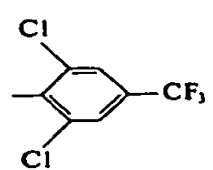
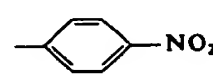

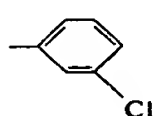
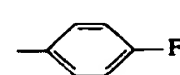
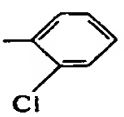

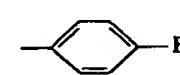
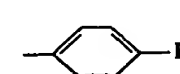
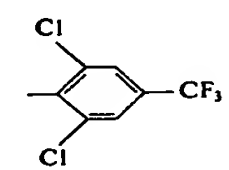
Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>7</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ia)-118	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		140
(Ia)-119	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		185
(Ia)-120	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		126
(Ia)-121	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		143
(Ia)-122	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		234
(Ia)-123	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		208
(Ia)-124	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> —CH=CH <sub>2</sub>		62
(Ia)-125	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> —CH=CH <sub>2</sub>		133
(Ia)-126	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> —CH=CH <sub>2</sub>		169
(Ia)-127	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> —CH=CH <sub>2</sub>		113
(Ia)-128	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> —CH=CH <sub>2</sub>		140
(Ia)-129	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> —CH=CH <sub>2</sub>		138

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>7</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ia)-130	H	CH <sub>3</sub>		203-204
(Ia)-131	H	CH <sub>3</sub>		112-114
(Ia)-132	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		159
(Ia)-133		CH <sub>3</sub>		151
(Ia)-134		CH <sub>3</sub>		200-202
(Ia)-135		CH <sub>3</sub>		145-149
(Ia)-136		CH <sub>3</sub>		168-172
(Ia)-137		CH <sub>3</sub>		224
(Ia)-138		CH <sub>3</sub>		125-130
(Ia)-139		CH <sub>3</sub>		208-212
(Ia)-140		CH <sub>3</sub>		185
(Ia)-141		CH <sub>3</sub>		256-259

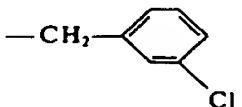

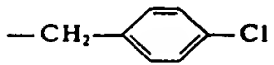
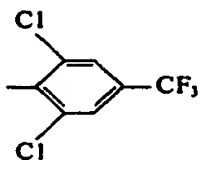
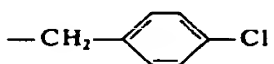
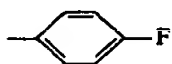
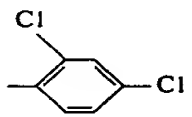

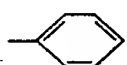
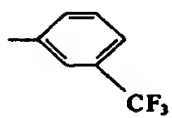
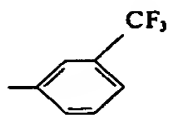
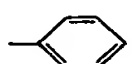
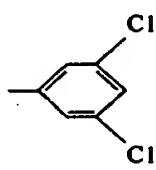
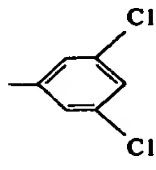
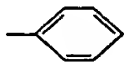
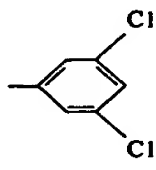
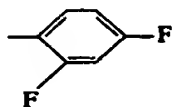
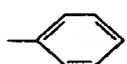
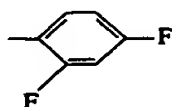
Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ia)-142		CH <sub>3</sub>		250
(Ia)-143		CH <sub>3</sub>		178
(Ia)-144		CH <sub>3</sub>		238
(Ia)-145		CH <sub>3</sub>		240
(Ia)-146	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		194
(Ia)-147		CH <sub>3</sub>		290
(Ia)-148		CH <sub>3</sub>		229
(Ia)-149		CH <sub>3</sub>		225–226
(Ia)-150	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		230–231
(Ia)-151	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		188–190
(Ia)-152	—CH <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>		110

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ia)-153		CH <sub>3</sub>		145
(Ia)-154	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		185
(Ia)-155		CH <sub>3</sub>		249
(Ia)-156	-CH <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>		147
(Ia)-157	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		195 (Zers.)
(Ia)-158	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		179-181
(Ia)-159	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		226
(Ia)-160	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		177
(Ia)-161	-CH <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>		189-192
(Ia)-162	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		178-180
(Ia)-163	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		130-132
(Ia)-164	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		206
(Ia)-165	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		132
(Ia)-166	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		58
(Ia)-167	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		37

Beispiel Nr.	R <sup>I</sup>	R <sup>7</sup>	Ar <sup>I</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ia)-168	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		68–70
(Ia)-169	CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		
(Ia)-170		—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		108
(Ia)-171		—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		116
(Ia)-172	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		183
(Ia)-173	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		124
(Ia)-174	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		120
(Ia)-175	—CH <sub>2</sub> — 	CH <sub>3</sub>		128
(Ia)-176	—CH <sub>2</sub> — 	CH <sub>3</sub>		179
(Ia)-177	—CH <sub>2</sub> — 	CH <sub>3</sub>		188
(Ia)-178	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>			60
(Ia)-179	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>			Öl
(Ia)-180	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>			Öl

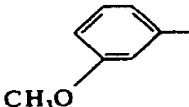
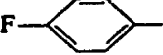
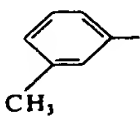

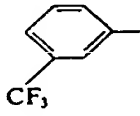
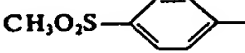

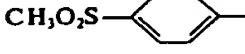
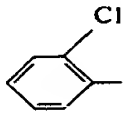
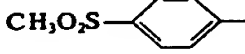
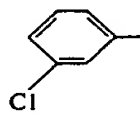
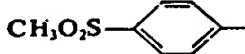

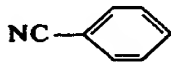
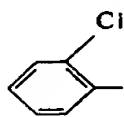
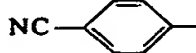
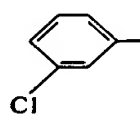
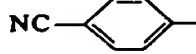
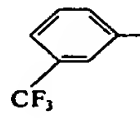
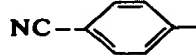
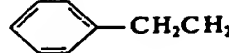
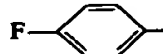
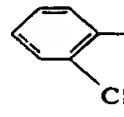
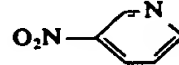
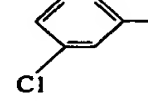
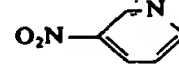
Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>7</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ia)-181	$-\text{CH}_2\text{SCH}_3$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$		Öl
(Ia)-182	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_3$		169
(Ia)-183		$\text{CH}_3$		185–186
(Ia)-184	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$		247
(Ia)-185	$-\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_3$		236
(Ia)-186	$-\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$		202
(Ia)-187	$-\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$		199
(Ia)-188	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$		169
(Ia)-189		$\text{CH}_3$		142
(Ia)-190		$\text{CH}_3$		202–205
(Ia)-191	$-\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$		117
(Ia)-192	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	$\text{CH}_3$		165–168
(Ia)-193	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$	$\text{CH}_3$		158

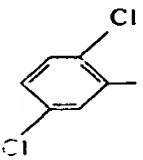
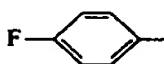
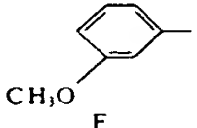
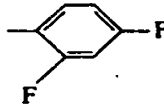
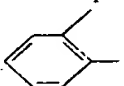

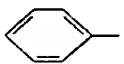
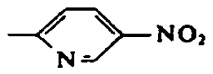
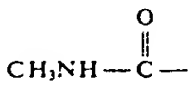

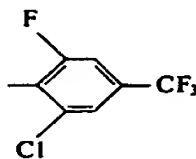
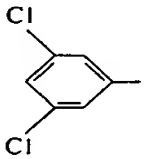
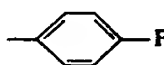
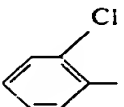
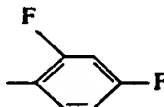
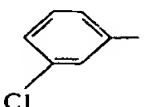
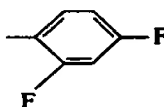
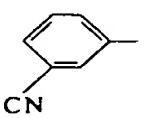
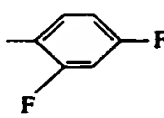
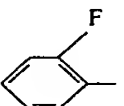
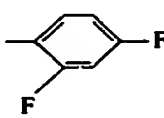


Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ia)-194		CH <sub>3</sub>		152
(Ia)-195		CH <sub>3</sub>		223-224
(Ia)-196		CH <sub>3</sub>		117-120
(Ia)-197		CH <sub>3</sub>		229
(Ia)-198		CH <sub>3</sub>		155-156
(Ia)-199		CH <sub>3</sub>		126-127
(Ia)-200	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		136
(Ia)-201	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		137
(Ia)-202		CH <sub>3</sub>		211-212
(Ia)-203	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		68
(Ia)-204		CH <sub>3</sub>		121

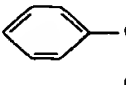

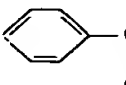
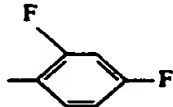
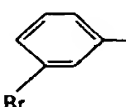

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>7</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ia)-218	$-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$	142–145
(Ia)-219	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$	136
(Ia)-220	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$	110–114
(Ia)-221	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	121
(Ia)-222	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{F})_2$	165
(Ia)-223	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{F})_2$	145
(Ia)-224	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})(\text{SO}_2\text{CF}_3)$	189
(Ia)-225	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	50–60
(Ia)-226	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	215
(Ia)-227	$-\text{COOCH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	204
(Ia)-228	$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-$	112–113
(Ia)-229	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$	$\text{CH}_3$	$\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-$	287–288
(Ia)-230	$\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4-$	$\text{CH}_3$	$\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-$	112–115

# OS 37 28 278

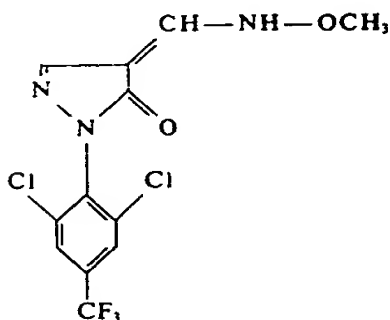
Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>7</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ia)-231		CH <sub>3</sub>		138–139
(Ia)-232		CH <sub>3</sub>		115
(Ia)-233		CH <sub>3</sub>		180
(Ia)-234		CH <sub>3</sub>		224
(Ia)-235		CH <sub>3</sub>		249
(Ia)-236		CH <sub>3</sub>		202
(Ia)-237		CH <sub>3</sub>		186
(Ia)-238		CH <sub>3</sub>		262
(Ia)-239		CH <sub>3</sub>		225
(Ia)-240		CH <sub>3</sub>		188
(Ia)-241		CH <sub>3</sub>		116
(Ia)-242		CH <sub>3</sub>		310
(Ia)-243		CH <sub>3</sub>		286

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>7</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelzpunkt (°C)
(Ia)-244		CH <sub>3</sub>		186
(Ia)-245		CH <sub>3</sub>		178-179
(Ia)-246		CH <sub>3</sub>		187-188
(Ia)-247		CH <sub>3</sub>		279-280
(Ia)-248		CH <sub>3</sub>		177-178
(Ia)-249	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		205
(Ia)-250		CH <sub>3</sub>		224-225
(Ia)-251		CH <sub>3</sub>		157
(Ia)-252		CH <sub>3</sub>		159
(Ia)-253		CH <sub>3</sub>		186
(Ia)-254		CH <sub>3</sub>		149

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>7</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(1a)-255		CH <sub>3</sub>		98
(1a)-256		CH <sub>3</sub>		226
(1a)-257		CH <sub>3</sub>		227
(1a)-258		CH <sub>3</sub>		203
(1a)-259		CH <sub>3</sub>		142
(1a)-260		CH <sub>3</sub>		154
(1a)-261		CH <sub>3</sub>		158-160
(1a)-262		CH <sub>3</sub>		176
(1a)-263		CH <sub>3</sub>		186
(1a)-264		CH <sub>3</sub>		158-160
(1a)-265		CH <sub>3</sub>		95-97

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>7</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelzpunkt (°C)
(1a)-266		CH <sub>3</sub>		197-200
(1a)-267		CH <sub>3</sub>		186
(1a)-268		CH <sub>3</sub>		153

## Beispiel 3

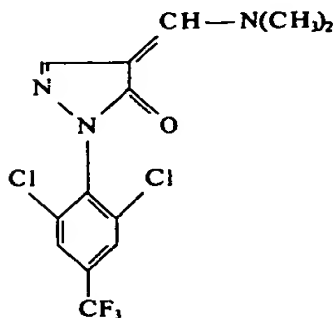


[(1b)-1]

6 g (0,017 Mol) 1-(4-Trifluormethyl-2,6-dichlor-phenyl)-4-N,N-dimethylamino-methyliden-pyrazolin-5-on werden in 50 ml Ethanol gelöst und nach Zugabe von 1,4 g (0,017 Mol) O-Methylhydroxylamin-Hydrochlorid 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird einrotiert, mit Wasser aufgenommen und mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.

Man erhält 3,5 g (58,2% der Theorie) 1-(4-Trifluormethyl-2,6-dichlor-phenyl)-4-methyloximino-methyliden-pyrazolin-5-on vom Schmelzpunkt 154-160°C.

## Herstellung der Ausgangsstoffe



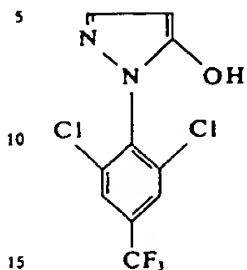
[(III-70) entspricht einer Verbindung der Formel (Id)]

5 g (0,0179 Mol) 5-Hydroxy-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol werden in 50 ml Toluol aufgenommen und nach Zugabe von 2,4 g (0,02 Mol) N,N-Dimethylformamid dimethylacetat bis zum vollständigen Umsatz (chromatographische Kontrolle) bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit Petrolether verrührt, das Produkt abgesaugt und getrocknet.

Man erhält 2,55 g (40,5% der Theorie) 1-(4-Trifluormethyl-2,6-dichlor-phenyl)-4-N,N-dimethylamino-methyliden-pyrazolin-5-on.

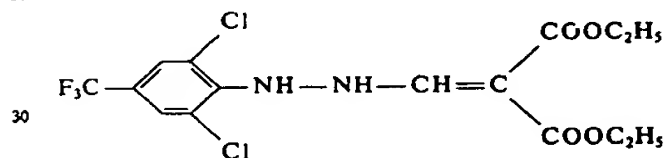
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ [3,34 (s, 3H); 3,42 (s, 3H); 7,64 (s, 1H); 7,70 (s, 2H); 7,85 (s, 1H)]

Vorprodukte zur Herstellung von Verbindungen der Formel (VI) nach Verfahren 1



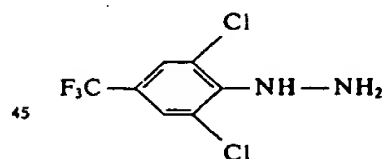
In eine Lösung aus 30 g (0,75 Mol) Natriumhydroxid in 1000 ml Wasser trägt man bei 80–85°C portionsweise unter Rühren 105 g (0,0253 Mol) fein gepulverten  $\beta$ -(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-hydrazinomethylen-malonsäurediethylester ein und rührt anschließend weitere 48 Stunden bei 97–98°C. Die erkaltete Reaktionsmischung wird mit konzentrierter Salzsäure vorsichtig angesäuert auf pH 2 und der so erhaltene Niederschlag abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Man erhält 100 g (67% der Theorie) an 5-Hydroxy-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 223–225°C.



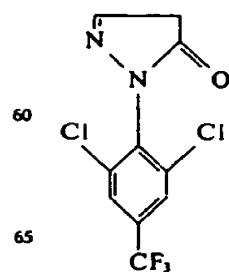
Zu einer Lösung von 122,5 g (0,5 Mol) 2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenylhydrazin in 1000 ml Ethanol tropft man bei 70–75°C innerhalb von 30 Minuten unter Rühren 115 g (0,53 Mol) Ethoxymethylenmalonsäurediethylester und rührt man beendeter Zugabe weitere 5 Stunden bei 70°C bis 75°C. Zur Aufarbeitung entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, reibt den Rückstand mit Wasser an, saugt ab und trocknet auf Ton.

Man erhält 202 g (97% der Theorie) an  $\beta$ -(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-hydrazinomethylen-malonsäurediethylester vom Schmelzpunkt 73°C–83°C.



6,2 g (0,025 Mol) 3,4,5-Trichlor-trifluormethylbenzol und 6,25 g (0,125 Mol) Hydrazinhydrat werden in 12 ml Pyridin 48 Stunden bei 115–120°C unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung destilliert man das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in Wasser auf und extrahiert dreimal mit jeweils ca. 30 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, im Vakuum eingeeengt und anschließend destilliert.

Man erhält 5,1 g (83% der Theorie) an 2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenylhydrazin vom Schmelzpunkt 56 bis 57°C.

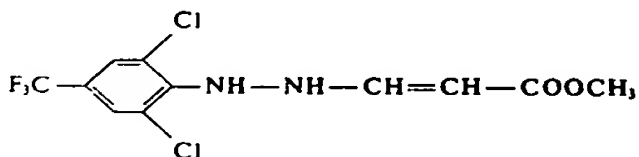


(Verfahren 3)

(VI-3)

240 g (0,73 Mol) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenyl-hydrazin)-acrylsäuremethylester werden in 730 ml Methanol gelöst und nach Zugabe von 151 g 30%iger Natriummethylatlösung 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird auf 3 l Wasser gegossen, mit 80 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert, der Feststoff abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

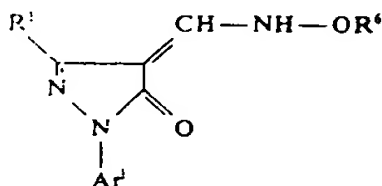
Man erhält 210 g (96,9% der Theorie) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazolin-5-on vom Schmelzpunkt 228°C.



2,45 g (1,0 Mol) 2,6-Dichlor-4-trifluormethyl-phenyl-hydrazin und 100 g (1,2 Mol) Propiolsäuremethylester werden in 1000 ml Toluol gelöst und 24 Stunden bei 95–100°C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rührstand mit Petrolether verrührt und der ausgefallene Feststoff abgesaugt.

Man erhält 245 g (74,5% der Theorie) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenylhydrazin)-acrylsäuremethylester vom Schmelzpunkt 70°C.

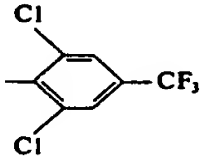
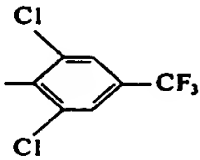
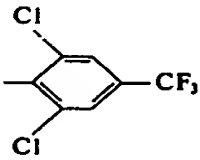
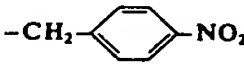
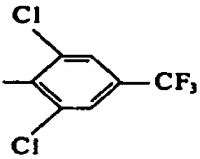
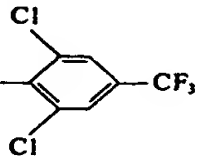
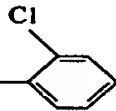
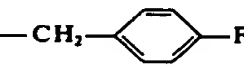
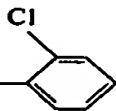
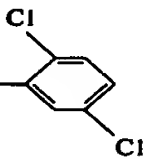
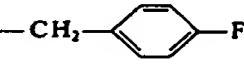
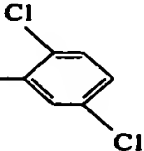
Analog Herstellungsbeispiel [(Ib)-1] und entsprechend den angegebenen Verfahren können die folgenden Endprodukte der Formel (Ib) erhalten werden:


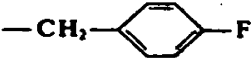


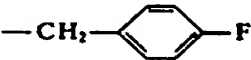
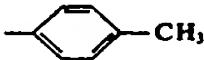
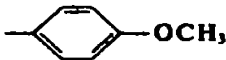

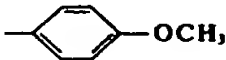
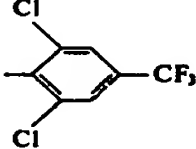
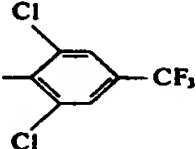

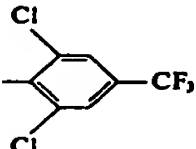




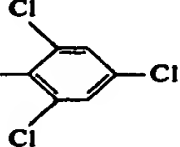


(Ib)

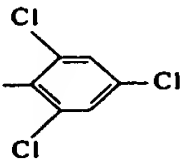
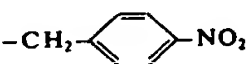
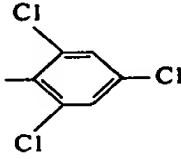
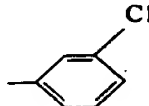
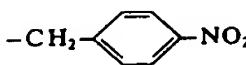
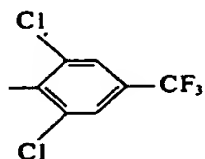
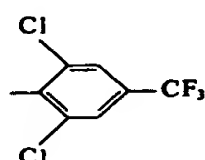

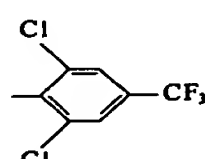
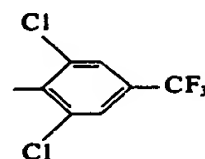
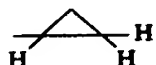
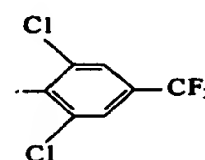
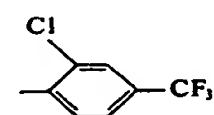


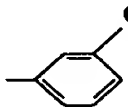

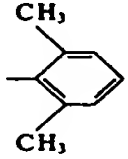
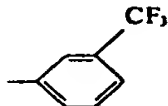
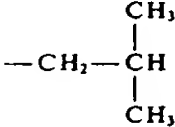

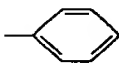


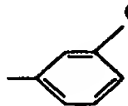
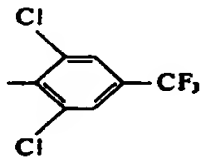
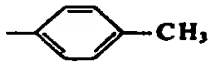
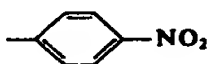
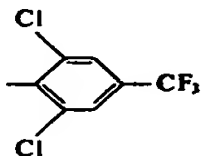
Tabelle 6

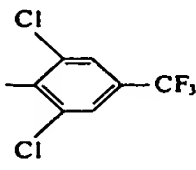
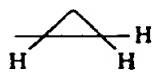
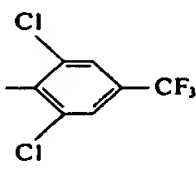
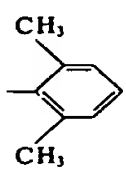
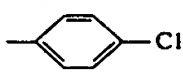
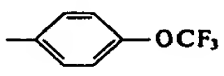
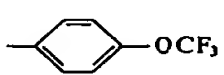
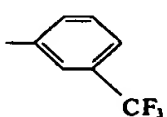
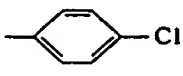
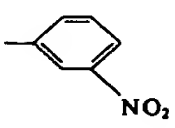
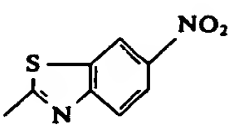
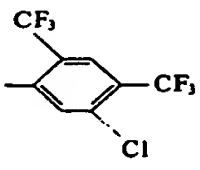
Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>6</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ib)-2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		174
(Ib)-3	CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		170
(Ib)-4	CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		163
(Ib)-5	CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> —  —NO <sub>2</sub>		161–162
(Ib)-6	CH <sub>3</sub>	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		170
(Ib)-7	CH <sub>3</sub>	—CH <sub>3</sub>		58
(Ib)-8	CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> —  —F		140°)
(Ib)-9	CH <sub>3</sub>	—CH <sub>3</sub>		158–159
(Ib)-10	CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> —  —F		147°)

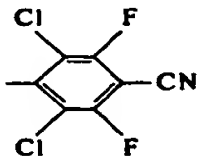

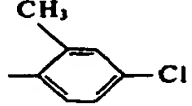
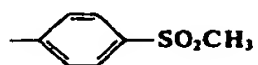

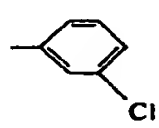


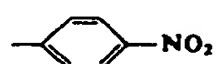

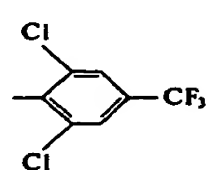
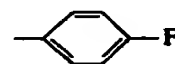
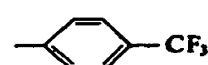
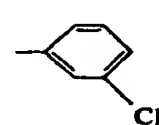
Beispiel Nr.	R <sup>I</sup>	R <sup>6</sup>	Ar <sup>I</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ib)-11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		145
(Ib)-12	CH <sub>3</sub>			150–152°)
(Ib)-13	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		113
(Ib)-14	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>			97°)
(Ib)-15	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		90
(Ib)-16	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>			118–119°)
(Ib)-17	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>		166
(Ib)-18	—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		138
(Ib)-19	—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			171–173°)
(Ib)-20	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		150
(Ib)-21	CH <sub>3</sub>			212°)
(Ib)-22	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		131
(Ib)-23	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		182

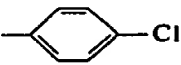
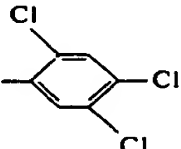
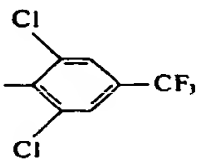
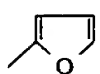
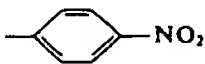
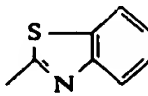
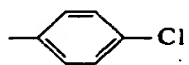
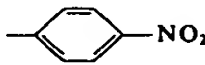
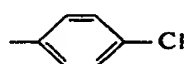
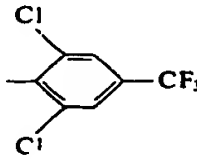
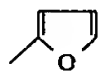
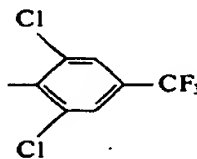
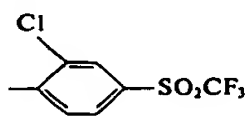
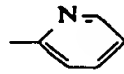
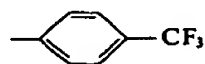
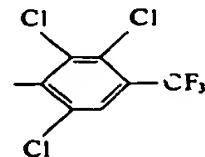
# OS 37 28 278

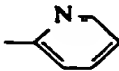
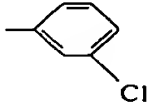
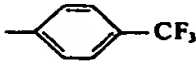
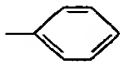
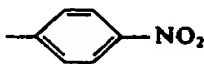
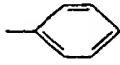
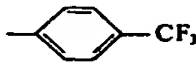

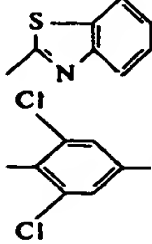
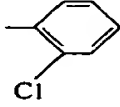
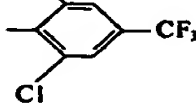
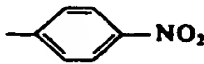
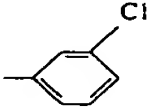
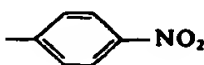
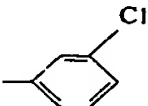

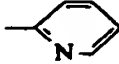
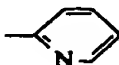
Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>6</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelzpunkt (°C)
(Ib)-24	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		182
(Ib)-25	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>			100-104°)
(Ib)-26	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		130
(Ib)-27	H			95-102°)
(Ib)-28	-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		102
(Ib)-29		CH <sub>3</sub>		80-85
(Ib)-30	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		198
(Ib)-31		CH <sub>3</sub>		134
(Ib)-32	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		168

Beispiel Nr.	R <sup>i</sup>	R <sup>6</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ib)-33	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		96
(Ib)-34	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		96
(Ib)-35	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		161
(Ib)-36	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		48
(Ib)-37		—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		105
(Ib)-38		—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>		88
(Ib)-39	CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		119
(Ib)-40	CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		63
(Ib)-41	CF <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		$n_D^{25} = 1,5192$
(Ib)-42	CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		103
(Ib)-43	CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		118
(Ib)-44	—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		67

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>6</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ib)-45	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		149
(Ib)-46		—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		106
(Ib)-47	CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		126–127
(Ib)-48	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		91
(Ib)-49	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		53
(Ib)-50	CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		83
(Ib)-51	—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		71–72
(Ib)-52	—CF <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		34
(Ib)-53	CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		68–70
(Ib)-54	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		170 (Zers.)
(Ib)-55	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		68

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>6</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ib)-56	CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		120
(Ib)-57	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		124
(Ib)-58	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		147–149
(Ib)-59	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		166 (Zers.)
(Ib)-60	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		146
(Ib)-61	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	H		150
(Ib)-62	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	H		146
(Ib)-63	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	H		134
(Ib)-64	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	H		209
(Ib)-65	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		102
(Ib)-66	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		105
(Ib)-67	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		64
(Ib)-68	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		91
(Ib)-69	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		Öl

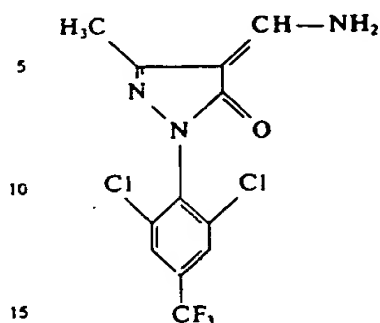
Beispiel Nr.	R <sup>I</sup>	R <sup>II</sup>	Ar <sup>I</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ib)-70	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		68
(Ib)-71	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		95
(Ib)-72	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>		Öl
(Ib)-73		CH <sub>3</sub>		178–180
(Ib)-74	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		181–182
(Ib)-75		CH <sub>3</sub>		210–211
(Ib)-76		CH <sub>3</sub>		167–168
(Ib)-77		CH <sub>3</sub>		126
(Ib)-78	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		105–107
(Ib)-79	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		65
(Ib)-80	—CH <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>		67
(Ib)-81	—CH <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>		60–65

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>6</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ib)-82	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		164
(Ib)-83		CH <sub>3</sub>		60
(Ib)-84		CH <sub>3</sub>		174–176
(Ib)-85		CH <sub>3</sub>		104
(Ib)-86	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		157
(Ib)-87	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>		148
(Ib)-88		CH <sub>3</sub>		55–60
(Ib)-89	—CH <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>		124–128
(Ib)-90		CH <sub>3</sub>		185–186
(Ib)-91		CH <sub>3</sub>		134–136
(Ib)-92	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		61
(Ib)-93	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—CH <sub>2</sub> —CH=CH <sub>2</sub>		56

Die mit \*) gekennzeichneten Verbindungen liegen als Dimethylamin-Salz vor.



## Beispiel 4



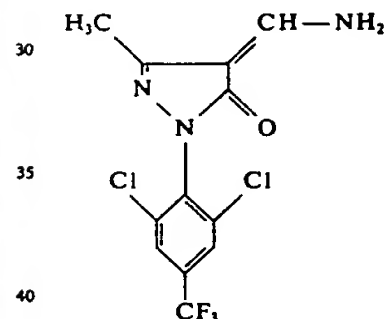
[(Ic)-1]

(Variante [(Ic)-α])

20 10 g (0,0273 Mol) 1-(4-Trifluormethyl-2,6-dichlorphenyl)-3-methyl-4-N,N-dimethylamino-methyliden-pyrazolin-5-on werden in 40 ml Toluol suspendiert und bei 80°C Ammoniak bis zum vollständigen Umsatz (chromatographische Kontrolle) eingeleitet. Dann wird auf 0°C abgekühlt, der Feststoff abgesaugt, mit Petrolether/Ether 2 : 1 nachgewaschen und getrocknet.

25 Man erhält 6,2 g (67,2% der Theorie) 1-(4-Trifluormethyl-2,6-dichlorphenyl)-3-methyl-4-aminomethyliden-pyrazolin-5-on vom Schmelzpunkt 184–185°C.

## Beispiel 5



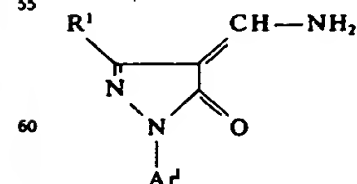
[(Ic)-1]

(Variante [(Ic)-β])

45 Zu einer Lösung von 5,67 g (0,07 Mol) s-Triazin in 100 ml absolutem Ethanol wird innerhalb von 8 Stunden die Lösung von 27,5 g (0,105 Mol) 1-(4-Trifluormethyl-2,6-dichlorphenyl)-3-methyl-pyrazolin-5-on in 500 ml absolutem Ethanol zugetropft. Anschließend wird über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt und bis zur Trockne eingengt. Das zurückbleibende Öl wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Chloroform und 20% Methanol) gereinigt.

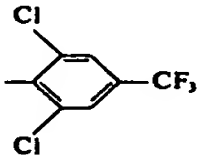
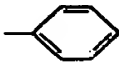
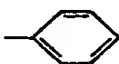
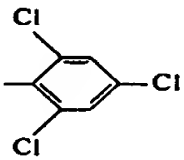
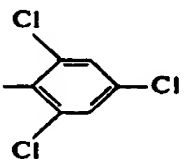
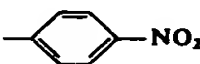
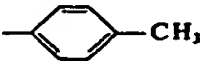
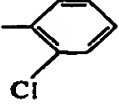
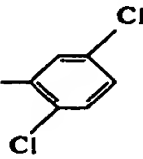
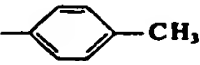
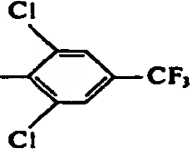
50 Man erhält 17,9 g (50,4% der Theorie) 1-(4-Trifluormethyl-2,6-dichlorphenyl)-3-methyl-4-aminomethyliden-pyrazolin-5-on vom Schmelzpunkt 184–185°C.

55 Analog Herstellungsbeispiel [(Ic)-1] und entsprechend den angegebenen Verfahren können die folgenden Endprodukte der Formel (I-c) erhalten werden:

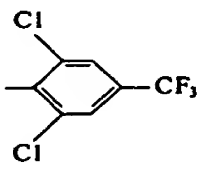
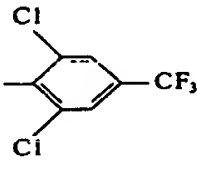
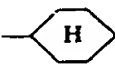
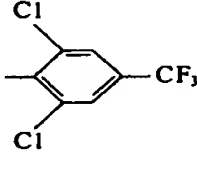
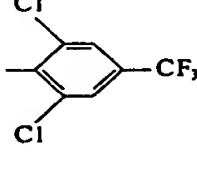
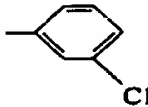


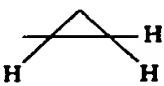
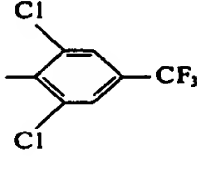
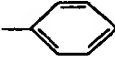
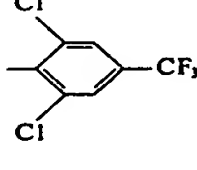


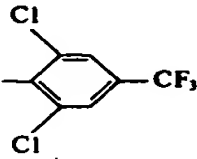
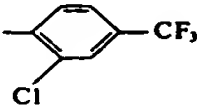
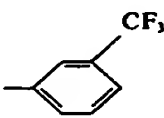
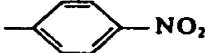
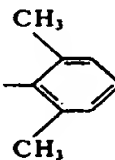
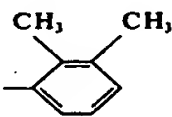
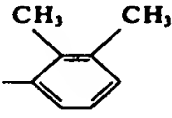
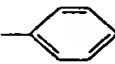
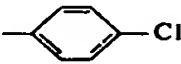
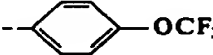
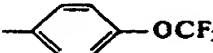
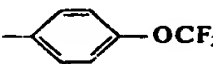
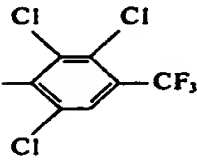
(Ic)

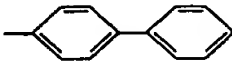
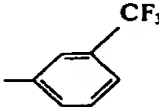

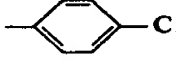

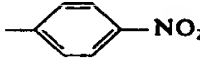
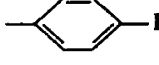
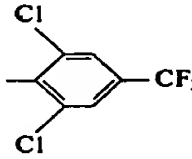
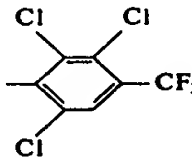

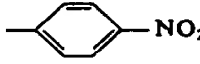
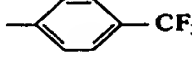
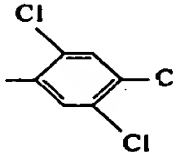
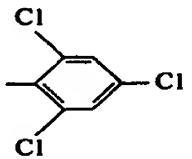
Tabelle 7

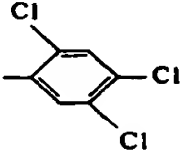
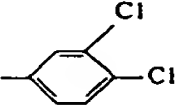
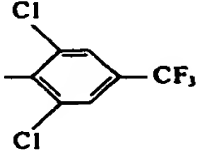

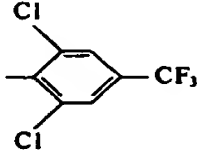
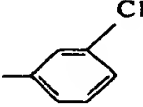
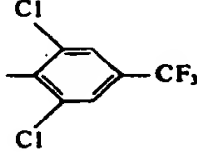
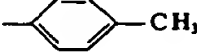

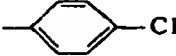
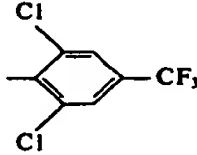
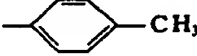
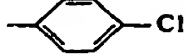
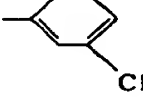

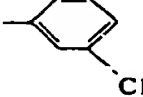
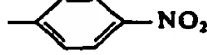

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ic)-2	H		243
(Ic)-3	CH <sub>3</sub>		151
(Ic)-4	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		130
(Ic)-5	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		167
(Ic)-6	CH <sub>3</sub>		204
(Ic)-7	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		291-294
(Ic)-8	CH <sub>3</sub>		179
(Ic)-9	CH <sub>3</sub>		163-164
(Ic)-10	CH <sub>3</sub>		204
(Ic)-11	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		117
(Ic)-12	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		65

# OS 37 28 278

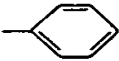


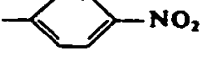
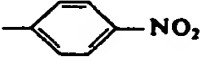

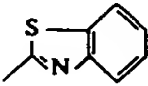

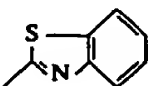
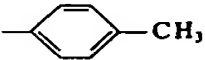
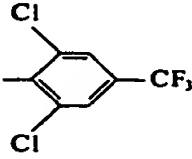

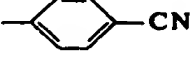

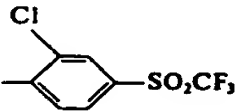

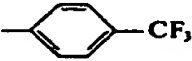

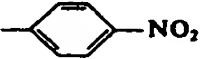

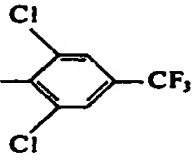
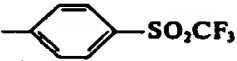
Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ic)-13	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		73
(Ic)-14	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$		253
(Ic)-15			86-88
(Ic)-16	$-\text{CF}_3$		187
(Ic)-17	$\text{CH}_3$		286
(Ic)-18	$\text{CH}_3$		170
(Ic)-19	$n\text{-C}_3\text{H}_7$		122
(Ic)-20			171
(Ic)-21			221

Beispiel Nr.	R <sup>I</sup>	Ar <sup>I</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ic)-16	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		115-119
(Ic)-23	CH <sub>3</sub>		102-109
(Ic)-24	CH <sub>3</sub>		138
(Ic)-25	CH <sub>3</sub>		>300
(Ic)-26	CH <sub>3</sub>		187
(Ic)-27	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		180
(Ic)-28	CH <sub>3</sub>		172-176
(Ic)-29			167-169
(Ic)-30	CH <sub>3</sub>		136
(Ic)-31	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		126-127
(Ic)-32	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		77-78
(Ic)-33	CH <sub>3</sub>		65

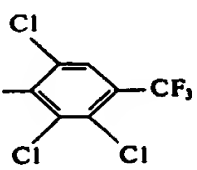
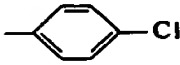

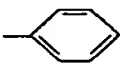
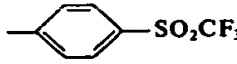
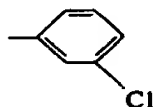
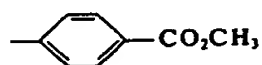
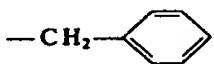

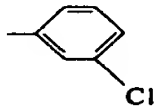

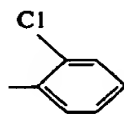

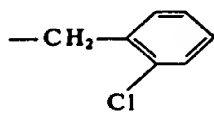
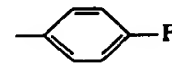
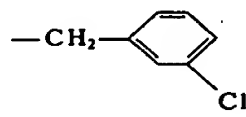
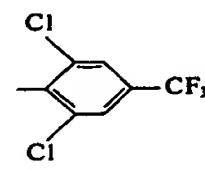
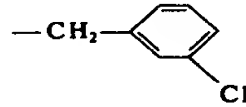

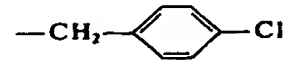
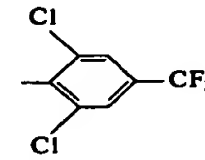
Beispiel Nr.	R <sup>I</sup>	Ar <sup>I</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ic)-34	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		172
(Ic)-35	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		93
(Ic)-36	—CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		134–135
(Ic)-37	—CF <sub>3</sub>		191–192
(Ic)-38			>320
(Ic)-39	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		56–58
(Ic)-40	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>		222
(Ic)-41	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>		147
(Ic)-42	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>		116
(Ic)-43	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>		>260
(Ic)-44	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>		131
(Ic)-45	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>		80
(Ic)-46	H		255–256

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ic)-47	CH <sub>3</sub>		50-52
(Ic)-48			201-203
(Ic)-49			181-184
(Ic)-50			144
(Ic)-51			>320
(Ic)-52			241
(Ic)-53			204
(Ic)-54			189
(Ic)-55			>320
(Ic)-56	—CH <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		92

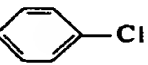
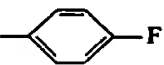
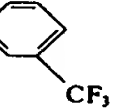
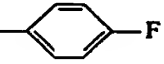
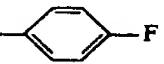

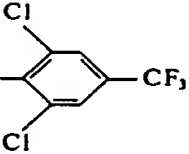
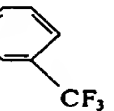
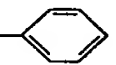
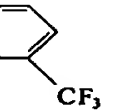
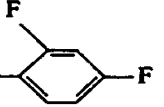

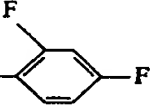

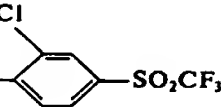
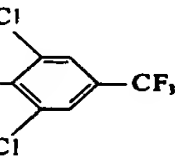
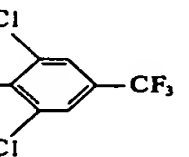
Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ic)-57	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		110-114
(Ic)-58	—CH <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		75-79
(Ic)-59	CH <sub>3</sub>		242
(Ic)-60	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		202
(Ic)-61	—CH <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		70
(Ic)-62	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		40-45
(Ic)-63			157
(Ic)-64			189-190
(Ic)-65			214-216
(Ic)-66			160-166
(Ic)-67			227
(Ic)-68	—CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		136


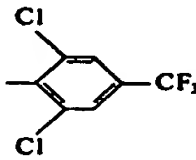

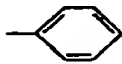
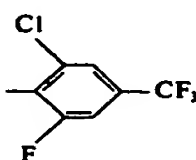
Beispiel Nr.	R <sup>I</sup>	Ar <sup>I</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ic)-69			156
(Ic)-70			309
(Ic)-71	$-\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$		247–249
(Ic)-72	$n\text{-C}_3\text{H}_7$		118–120
(Ic)-73	$n\text{-C}_3\text{H}_7$		247–249
(Ic)-74	$\text{CH}_3$		200–202
(Ic)-75	$\text{CH}_3$		270–274
(Ic)-76			58
(Ic)-77	$\text{CH}_3$		138–140
(Ic)-78	$n\text{-C}_3\text{H}_7$		211
(Ic)-79	$-\text{CH}_2-$ 		47
(Ic)-80	$-\text{CH}_2-$ 		118
(Ic)-81	$-\text{CH}_2-$ 		283
(Ic)-82	$-\text{CH}_2-$ 		156
(Ic)-83	$n\text{-C}_3\text{H}_7$		196



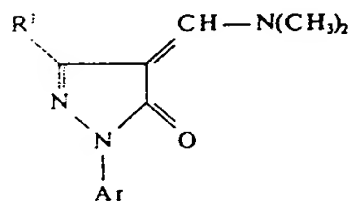
Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ic)-84	H		253–262
(Ic)-85	H		179
(Ic)-86	H		124
(Ic)-87			217
(Ic)-88	H		160
(Ic)-89	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		127
(Ic)-90			85
(Ic)-91			137–139
(Ic)-92			179
(Ic)-93			65–66
(Ic)-94			156
(Ic)-95			111
(Ic)-96			190–192

Beispiel Nr.	R <sup>I</sup>	Ar <sup>I</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ic)-97			131-133
(Ic)-98			202
(Ic)-99			154
(Ic)-100	CH <sub>3</sub>		215
(Ic)-101	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		134
(Ic)-102			223
(Ic)-103	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		92
(Ic)-104			132
(Ic)-105	CH <sub>3</sub>		152
(Ic)-106			114
(Ic)-107			166

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ic)-108	$-\text{CH}_2\text{S}-$ 		117
(Ic)-109	$-\text{CH}_2-$ 		110
(Ic)-110	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$		104
(Ic)-111	$-\text{S}-\text{CH}_2-$ 		176
(Ic)-112	$-\text{CH}_2-$ 		123
(Ic)-113	$-\text{CH}_2-$ 		79–82
(Ic)-114	$-\text{CH}_2-$ 		71
(Ic)-115			138
(Ic)-116	$-\text{OC}_2\text{H}_5$		142
(Ic)-117	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$		237

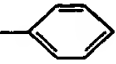
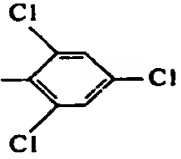

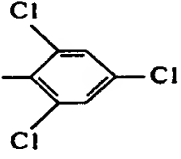
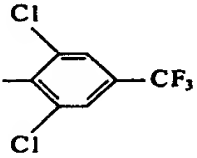
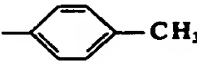
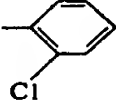
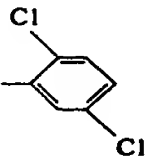
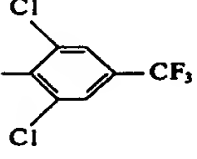

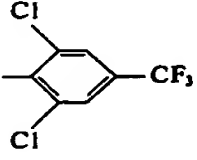
Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(Ic)-118	$-\text{NH}-\text{CO}-$ 		145-150
(Ic)-119	$-\text{NH}-\text{CO}-$ 		168-175
(Ic)-120	CH <sub>3</sub>		205

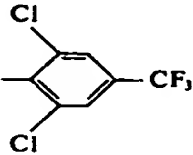
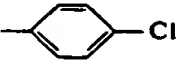
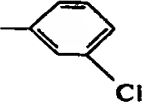
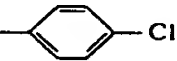
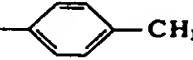
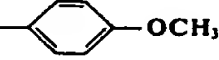
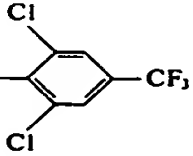
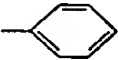
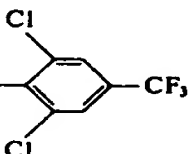
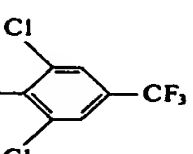
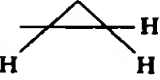
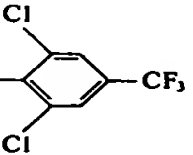
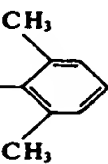
Analog den Herstellungsbeispielen (III-1), (III-69) und (III-70) werden die folgenden Ausgangsprodukte der Formel (III), die gleichzeitig zum Teil erfindungsgemäße Endprodukte der Formel (Id) sind, erhalten:

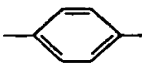

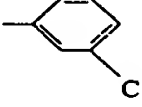
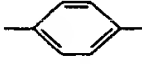
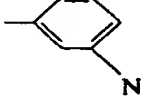
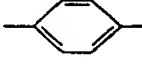
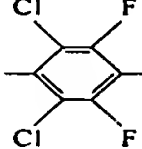

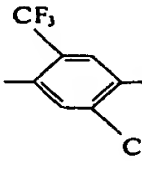
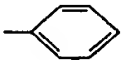

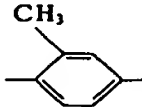

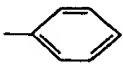
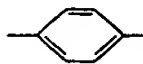


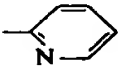
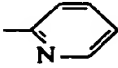
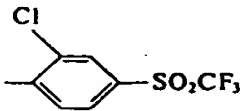
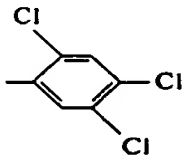
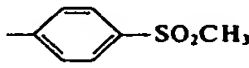
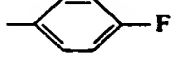

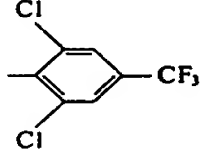
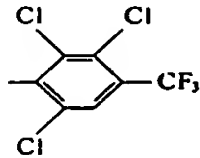
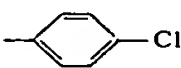
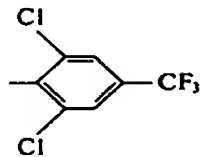
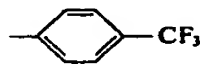
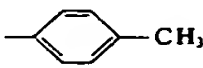
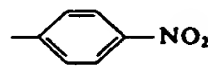
(III)

Tabelle 8

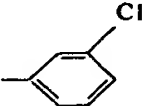
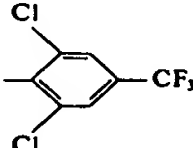
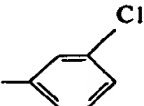
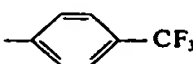
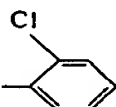
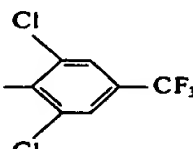
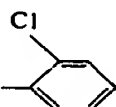
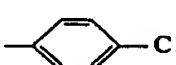
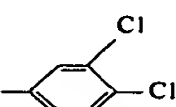
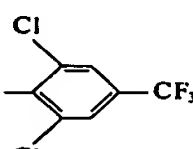
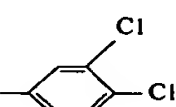
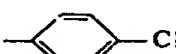
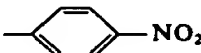
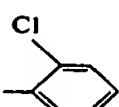
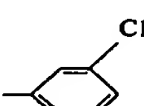
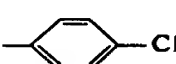
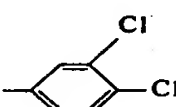
Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	Ar	Brechungs- index ( $n_D^{20}$ ); Schmelz- punkt (°C)
III-2	CH <sub>3</sub>		127
III-3	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		164
III-4	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		107
III-5	CH <sub>3</sub>		196
III-6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		111-113
III-7	CH <sub>3</sub>		206
III-8	CH <sub>3</sub>		170
III-9	CH <sub>3</sub>		128
III-10	—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		114
III-11			151-156

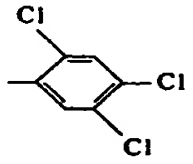
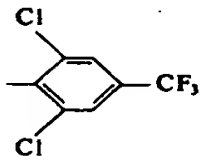

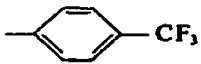
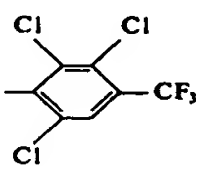
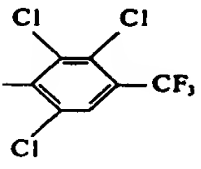
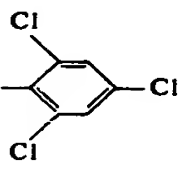
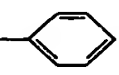
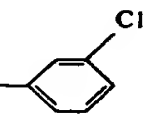

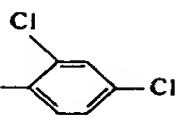
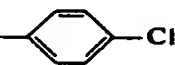
Beispiel Nr.	R <sup>I</sup>	Ar	Brechungs- index ( <i>n</i> <sub>D</sub> <sup>20</sup> ); Schmelz- punkt (°C)
III-12	—CF <sub>3</sub>		139
III-13	CH <sub>3</sub>		200
III-14	CH <sub>3</sub>		133
III-15	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		121
III-16	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		134
III-17	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		117
III-18	—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		173
III-19			132–134
III-20	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		113–115
III-21			183–184
III-22	CH <sub>3</sub>		166

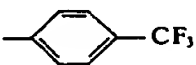
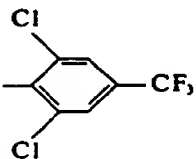
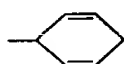
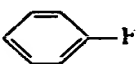
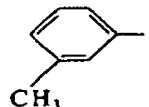
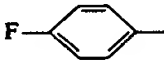
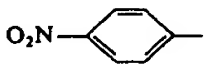
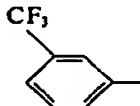
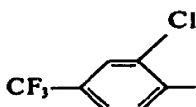
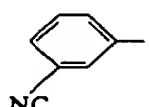
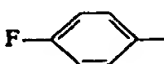
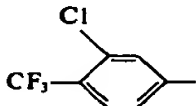
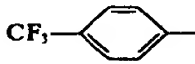
Beispiel Nr.	R <sup>I</sup>	Ar	Brechungs- index ( $n_D^{20}$ ); Schmelz- punkt (°C)
III-23	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		82-85
III-24	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		116-117
III-25	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		125
III-26	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		163
III-27	CH <sub>3</sub>		181-182
III-28	CF <sub>3</sub>		182
III-29	CH <sub>3</sub>		132
III-30	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		86
III-31	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		131-132
III-32			210-212
III-33	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		1,5983
III-34	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		134-137
III-35			156-158

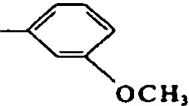

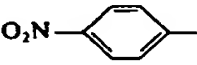
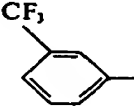
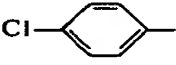
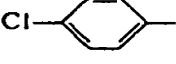
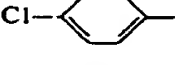
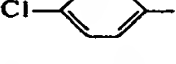
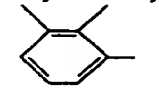
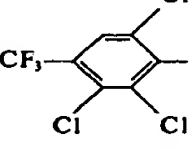
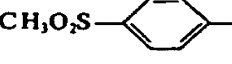
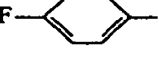
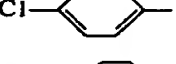
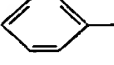
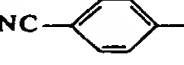
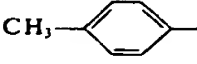
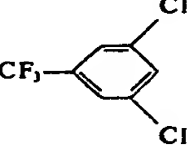
Beispiel Nr.	R <sup>I</sup>	Ar	Brechungs- index (n <sub>D</sub> <sup>20</sup> ); Schmelz- punkt (°C)
III-36	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		182
III-37	CH <sub>3</sub>		180
III-38	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		138-142
III-39	CH <sub>3</sub>		127
III-40	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		157
III-41	CH <sub>3</sub>		175
III-42			204-205
III-43	-CH <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		90-92
III-44			195-196
III-45	-CH <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		114-115
III-46			253-254



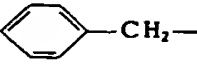
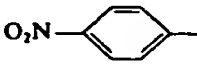
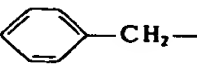
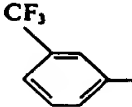
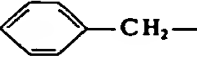
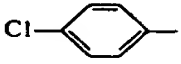
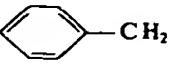
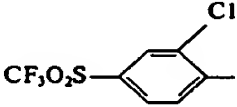

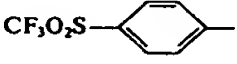
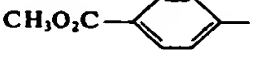
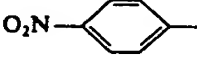
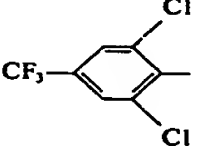
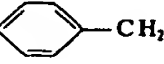

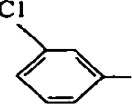
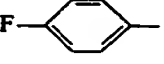
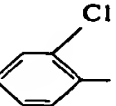

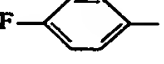
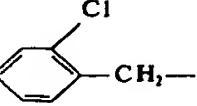
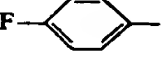
Beispiel Nr.	R <sup>I</sup>	Ar	Brechungs- index ( $n_D^{20}$ ); Schmelz- punkt (°C)
III-47			146
III-48			135–138
III-49			171–173
III-50			145
III-51			207
III-52			174
III-53	$-\text{CH}_2\text{SCH}_3$		187
III-54	$-\text{CH}_2\text{SCH}_3$		112
III-55	$-\text{CH}_2\text{SCH}_3$		Öl
III-56	$-\text{CH}_2\text{SCH}_3$		157
III-57	$-\text{CH}_2\text{SCH}_3$		188

Beispiel Nr.	R <sup>I</sup>	Ar	Brechungs- index ( <i>n<sub>D</sub><sup>20</sup></i> ); Schmelz- punkt (°C)
III-58	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>		140
III-59	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>		175
III-60	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>		151
III-61	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>		170
III-62	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>		158
III-63	H		226
III-64	H		>250
III-65	H		210
III-66	H		192–198
III-67	H		242–243
III-68			163

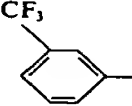
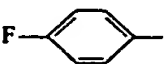
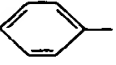
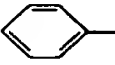
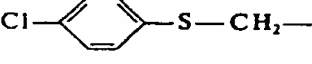
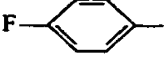
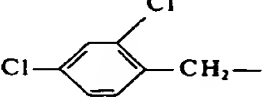

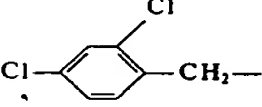
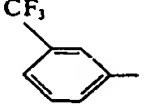
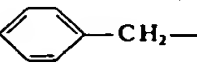
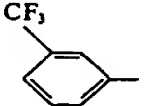
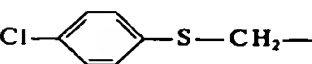
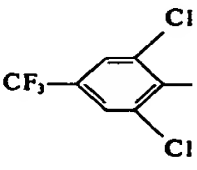
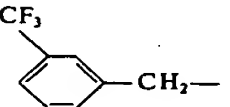
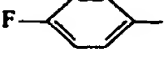
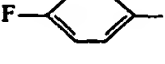
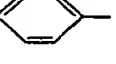
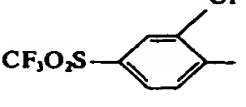
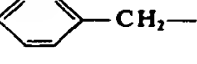
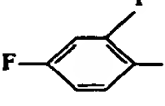
Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	Ar	Brechungs- index ( $n_D^{20}$ ); Schmelz- punkt (°C)
III-69	CH <sub>3</sub>		230–233
III-70	H		220
III-71			136
III-72			143–144
III-73	CH <sub>3</sub>		> 300
III-74	CH <sub>3</sub>		130
III-75	CH <sub>3</sub>		3,27/3,79
III-76			219
III-77	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		3,32/3,83
III-78	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		111–112

Beispiel Nr.	R <sup>I</sup>	Ar	Schmelz- punkt (°C) bzw. <sup>1</sup> H-NMR in CDCl <sub>3</sub> (δN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
III-79			135-136
III-80	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		139
III-81	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		108-109
III-82	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—CH <sub>2</sub> —		114
III-83	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—		107
III-84	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		194
III-85	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C		3,30/3,65
III-86	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		103-105
III-87	CH <sub>3</sub>		3,35/3,80
III-88	CH <sub>3</sub>		3,22/3,79
III-89	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SCH <sub>2</sub> —		138
III-90	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SCH <sub>2</sub> —		119
III-91			173
III-92			142

Beispiel Nr.	R <sup>I</sup>	Ar	Schmelz- punkt (°C) bzw. <sup>1</sup> H-NMR in CDCl <sub>3</sub> (δN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
III-93			175
III-94			201
III-95			171
III-96			180-182
III-97			124-126
III-98			150
III-99	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		156
III-100			264
III-101			55-60
III-102			175-178

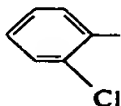

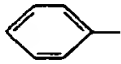

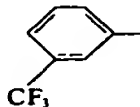
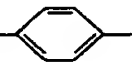
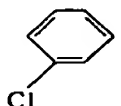
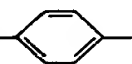
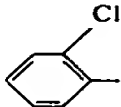
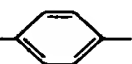
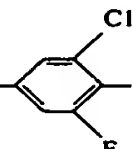
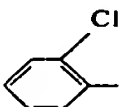
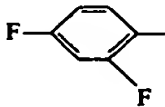
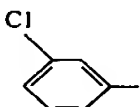
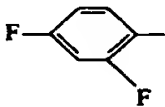
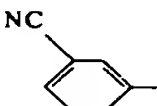
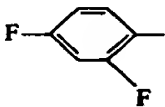
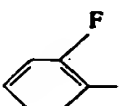
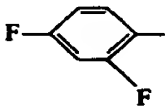
Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	Ar	Schmelz- punkt (°C) bzw. <sup>1</sup> H-NMR in CDCl <sub>3</sub> (δN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
III-103			213
III-104			130
III-105			115
III-106			124
III-107			234
III-108	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		57
III-109	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O—		207
III-110	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O—		98
III-111			135
III-112			161
III-113			88–92
III-114	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O—		127
III-115			135

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	Ar	Schmelz- punkt (°C) bzw. <sup>1</sup> H-NMR in CDCl <sub>3</sub> (δN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
III-116			132
III-117			150
III-118			140
III-119			119
III-120			164
III-121			152-154
III-122			137-138
III-123	CH <sub>3</sub>		138
III-124	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		125
III-125			122
III-126			72

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	Ar	Schmelz- punkt (°C) bzw. <sup>1</sup> H-NMR in CDCl <sub>3</sub> (δN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
III-127			158
III-128			148–151
III-129			143–145
III-130			164–165
III-131			99–101
III-132			116–119
III-133			182–184
III-134			113–114
III-135	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-$		128
III-136			171
III-137			123–124

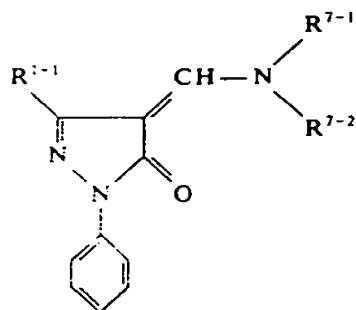


Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	Ar	Schmelz- punkt (°C) bzw. <sup>1</sup> H-NMR in CDCl <sub>3</sub> (δN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
III-138			120–122
III-139			161–162
III-140			196–198
III-141			251–253
III-142			130
III-143			148–149
III-144			272
III-145			240
III-146			114
III-147			138
III-148			174

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	Ar	Schmelz- punkt (°C) bzw. <sup>1</sup> H-NMR in CDCl <sub>3</sub> (δN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
III-149		CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S- 	213
III-150		CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S- 	185–186
III-151		NC- 	178
III-152		NC- 	195–198
III-153		NC- 	201
III-154	CH <sub>3</sub>	F <sub>3</sub> C- 	201
III-155		F- 	128
III-156		F- 	137
III-157		F- 	149
III-158		F- 	120

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	Ar	Schmelz- punkt (°C) bzw. <sup>1</sup> H-NMR in CDCl <sub>3</sub> (δN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
III-159			108
III-160			110
III-161			236
III-162			214
III-163			215
III-164			130
III-165			156
III-166			133
III-167			116-117

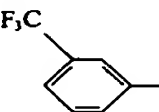
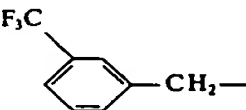
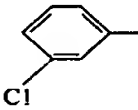
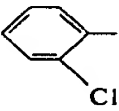
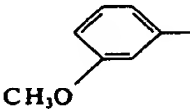
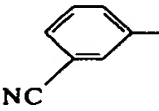
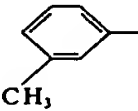
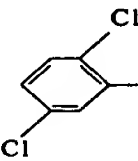
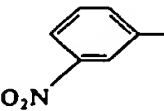
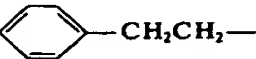
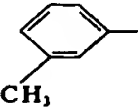
Die in der folgenden Tabelle 9 aufgeführten substituierten Pyrazolin-5-on Derivate der Formel (If)



(If)

können entsprechend den angegebenen Verfahren, vgl. insbesondere die Reaktionsdurchführung gemäß den Herstellungsbeispielen [(1a)-1] und [(1a)-2] erhalten werden:

Tabelle 9

Beispiel Nr.	R <sup>1-1</sup>	R <sup>7-1</sup>	R <sup>7-2</sup>	Schmelz- punkt (°C)
If-1		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	190
If-2		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	125
If-3		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	170
If-4		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	112-113
If-5		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	125
If-6		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	162-163
If-7		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	154
If-8		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
If-9		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
If-10		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	109
If-11		H	CH <sub>3</sub>	126

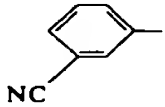
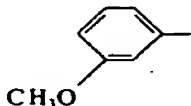
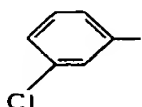
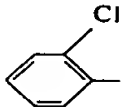
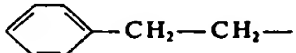
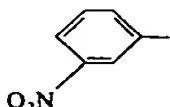
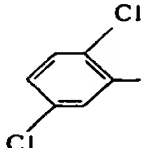
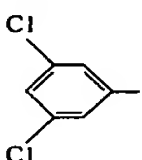

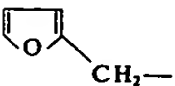

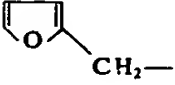
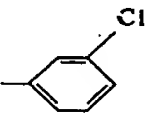
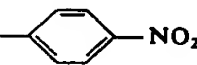
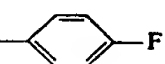
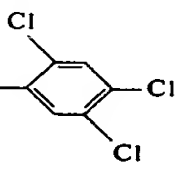
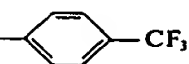
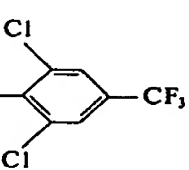
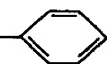
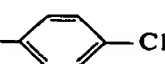

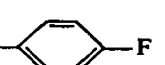
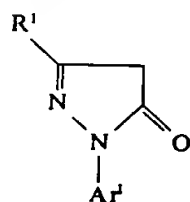
Beispiel Nr.	R <sup>1-1</sup>	R <sup>7-1</sup>	R <sup>7-2</sup>	Schmelz- punkt (°C)
If-12		H	CH <sub>3</sub>	179
If-13		H	CH <sub>3</sub>	138-139
If-14		H	CH <sub>3</sub>	119-120
If-15		H	CH <sub>3</sub>	190-191
If-16		H	CH <sub>3</sub>	118
If-17		H	CH <sub>3</sub>	238
If-18		H	CH <sub>3</sub>	138
If-19	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	136
If-20		H	CH <sub>3</sub>	213-214
If-21		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	125
If-22		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	147
If-23		H	CH <sub>3</sub>	128
If-24		H	CH <sub>3</sub>	100-101

Tabelle 10

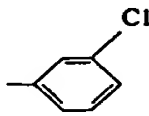
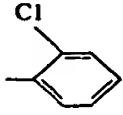
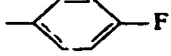
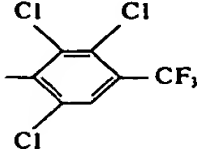
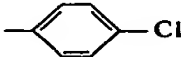
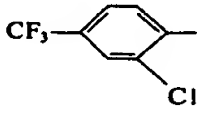
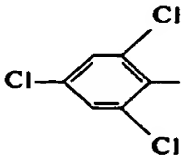
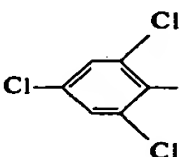
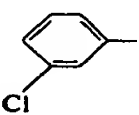
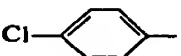
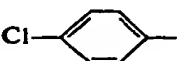
Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	Ar	Schmelzpunkt (°C)
(IV-2)	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>		Öl
(IV-3)	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>		125
(IV-4)	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>		90
(IV-5)	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>		103
(IV-6)	—CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>		127
(IV-7)	H		110
(IV-8)	H		182
(IV-9)	H		204
(IV-10)			159–160

Analog den Herstellungsbeispielen (VI-1), (VI-2) und (VI-3) und entsprechend den angegebenen Verfahren können die in Tabelle 11 aufgeführten Zwischenprodukte der Formel (VI)

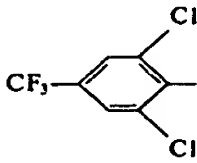
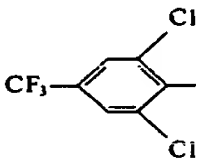
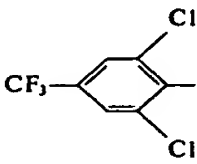
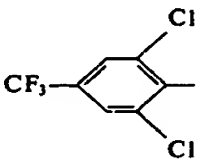
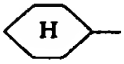
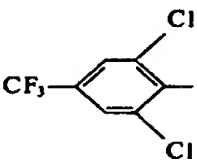
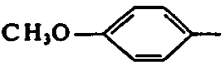
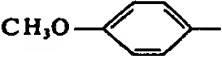
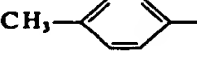

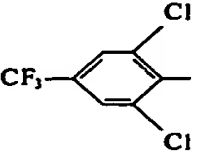
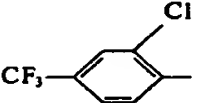


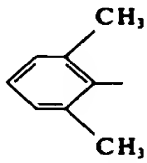
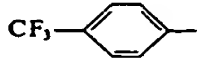
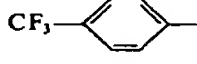
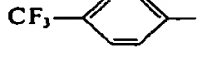
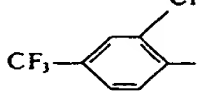
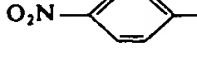
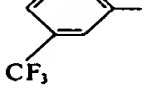
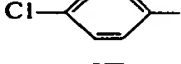
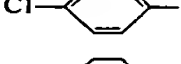
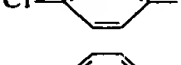
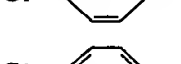
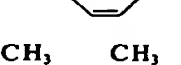
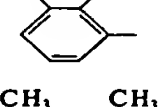
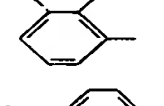
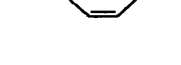
bzw. der Formel (VIa)

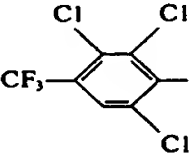
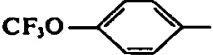
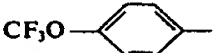
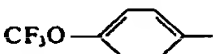
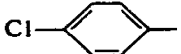
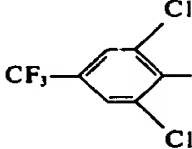
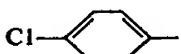
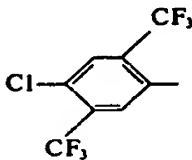
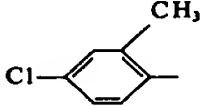


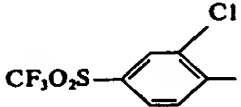
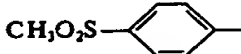
Tabelle 11

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(VI-4)	$-\text{CH}_2\text{SCH}_3$		99
(VI-5)	$-\text{CH}_2\text{SCH}_3$		144
(VI-6)	$-\text{CH}_2\text{SCH}_3$		63
(VI-7)	H		183–185
(VI-8)	$-\text{COOC}_2\text{H}_5$		167–168
(VI-9)	$\text{CF}_3$		208–209
(VI-10)	$\text{CH}_3$		171
(VI-11)	$n\text{-C}_3\text{H}_7$		159
(VI-12)	$\text{CH}_3$		124
(VI-13)	$n\text{-C}_3\text{H}_7$		90–91
(VI-14)	$\text{CH}_3$		169

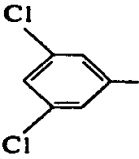
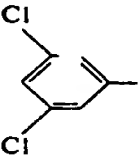
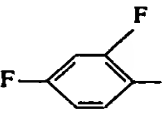
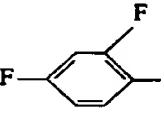
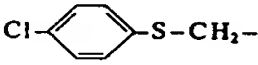
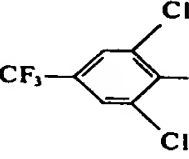
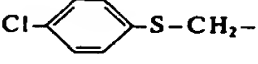

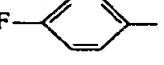
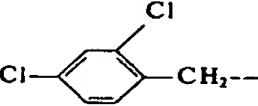
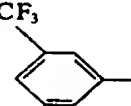
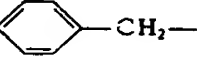
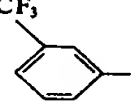
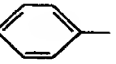
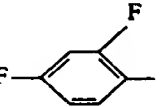
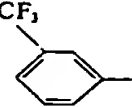
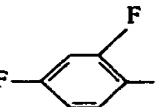



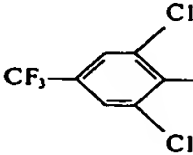

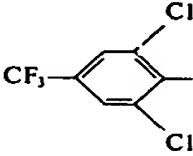
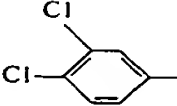
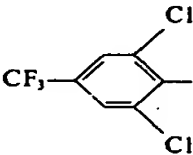
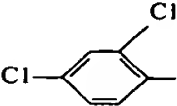
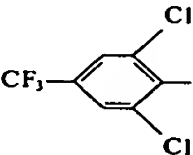
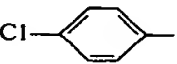
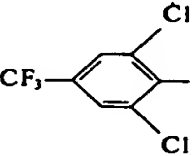
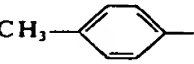
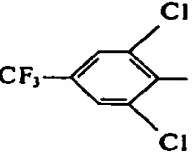
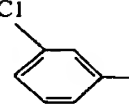
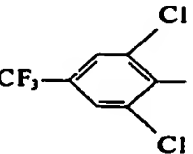
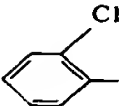
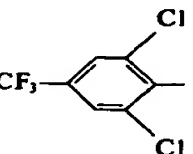
Beispiel Nr.	R <sup>I</sup>	Ar <sup>I</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(VI-15)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C		163
(VI-16)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		123
(VI-17)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		115
(VI-18)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—		120
(VI-19)			134
(VI-20)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		104–105
(VI-21)	CH <sub>3</sub>		160
(VI-22)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		121
(VI-23)			125–130
(VI-24)	CH <sub>3</sub>		132–133

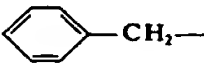
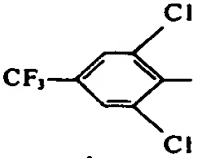
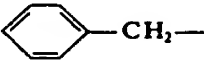
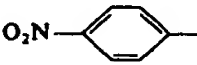
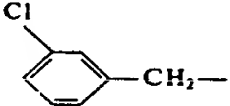
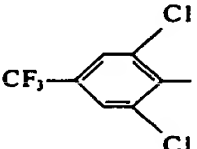
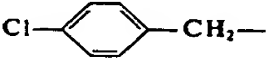
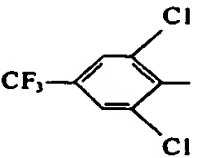
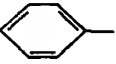
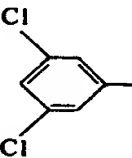
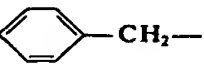
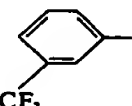
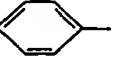
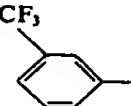
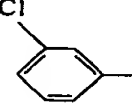
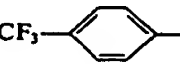
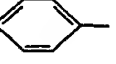
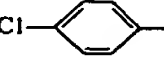
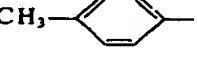
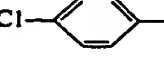
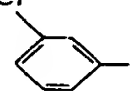
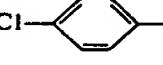
Beispiel Nr.	R <sup>I</sup>	Ar <sup>I</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(VI-25)	CH <sub>3</sub>		183–185
(VI-26)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		92–93
(VI-27)	CH <sub>3</sub>		172
(VI-28)	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> —		83
(VI-29)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		67
(VI-30)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		131–132
(VI-31)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		62–63
(VI-32)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—CH <sub>2</sub> —		107–109
(VI-33)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH		120
(VI-34)	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		55
(VI-35)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—		119–122
(VI-36)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		91–93
(VI-37)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		85
(VI-38)	CH <sub>3</sub>		133–135
(VI-39)	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>		124

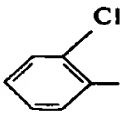
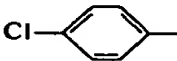
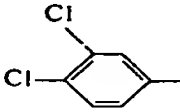
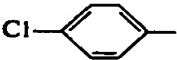
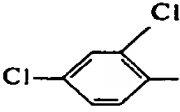
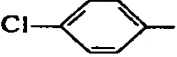
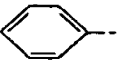
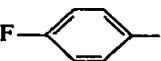
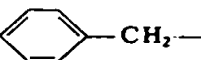

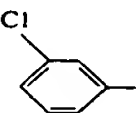
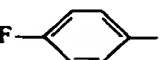
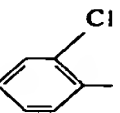
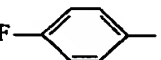
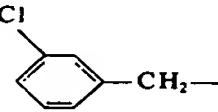
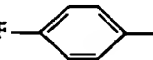
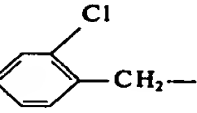
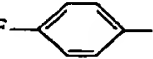
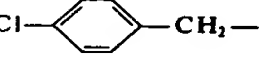
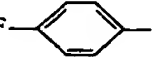
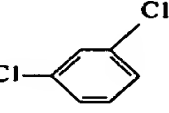
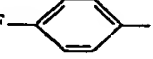
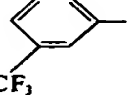

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(VI-40)	CH <sub>3</sub>		162-163
(VI-41)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		85-86
(VI-42)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		88-90
(VI-43)	CH <sub>3</sub>		90-91
(VI-44)	CF <sub>3</sub>		215
(VI-45)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —S—CH <sub>2</sub> —		108-110 (Zers.)
(VI-46)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —SCH <sub>2</sub> —		87
(VI-47)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		104-105
(VI-48)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		162-163
(VI-49)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		69-70
(VI-50)	CH <sub>3</sub>		99-100
(VI-51)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		124-126
(VI-52)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		99-100

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(VI-53)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		63-64
(VI-54)			186-187
(VI-55)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -S-CH <sub>2</sub> -		66-68
(VI-56)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -S-CH <sub>2</sub> -		67
(VI-57)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -C(=O)-CH <sub>2</sub> -		110
(VI-58)			121-123
(VI-59)	CH <sub>3</sub> -C(=O)-NH-		233
(VI-60)	CH <sub>3</sub>		168-173
(VI-61)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		135-137
(VI-62)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-		143
(VI-63)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-		113
(VI-64)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O		112

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(VI-65)	CH <sub>3</sub>		141-142
(VI-66)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		83-85
(VI-67)	CH <sub>3</sub>		96-97
(VI-68)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		87-88
(VI-69)			105-107
(VI-70)			108-111
(VI-71)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C—CH <sub>2</sub>		146-147
(VI-72)			119
(VI-73)			134
(VI-74)			169-170
(VI-75)			111

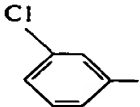
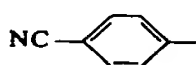
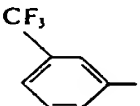
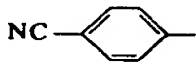
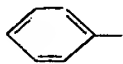
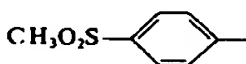
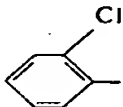
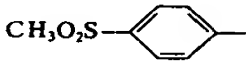
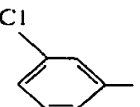
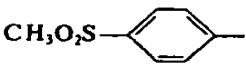
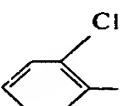
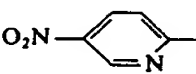
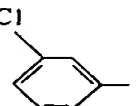
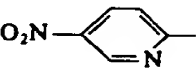
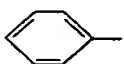
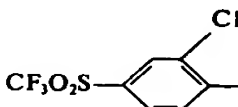
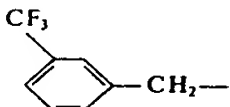
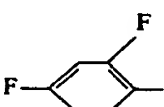
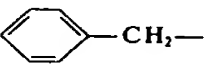
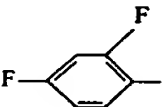
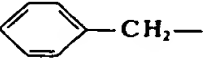
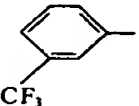
Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(VI-76)			151-152
(VI-77)			210-211
(VI-78)			165-166
(VI-79)			186-187
(VI-80)			184-185
(VI-81)			177-178
(VI-82)			160-161
(VI-83)			178-179

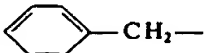
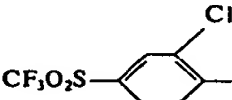
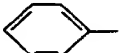
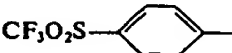
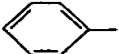
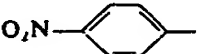
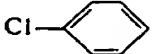
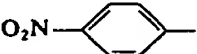
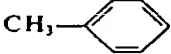
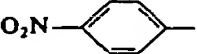
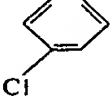
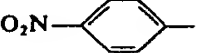
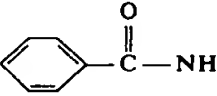
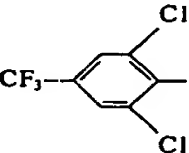
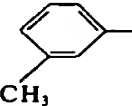
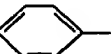
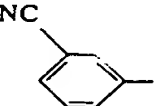

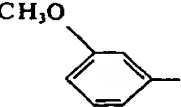

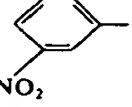

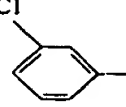
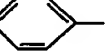
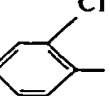
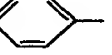
Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(VI-84)			185
(VI-85)			121
(VI-86)			149–150
(VI-87)			177
(VI-88)			155–157
(VI-89)			107
(VI-90)			112–113
(VI-91)			127–128
(VI-92)			156–157
(VI-93)			159–160
(VI-94)			122–123

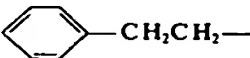
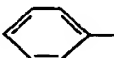
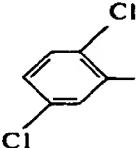
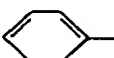
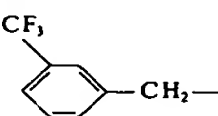
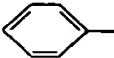
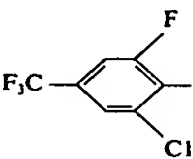
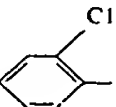
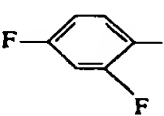
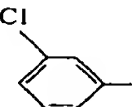
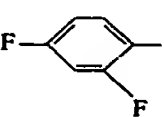
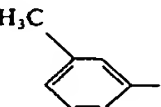
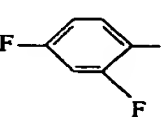
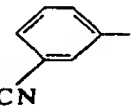
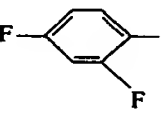
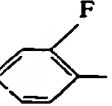
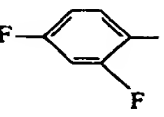
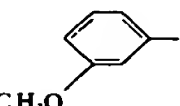
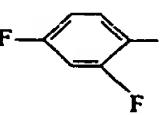
Beispiel Nr.	R <sup>I</sup>	Ar <sup>I</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(VI-95)			137-138
(VI-96)			181-182
(VI-97)			175-176
(VI-98)			156-157
(VI-99)			148-149
(VI-100)			112
(VI-101)			135-137
(VI-102)			101
(VI-103)			101
(VI-104)			105
(VI-105)			159
(VI-106)			83

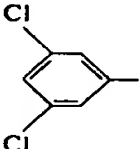
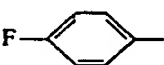
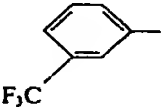
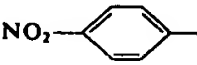
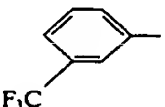
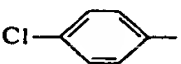
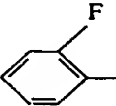
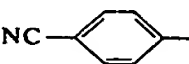
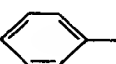
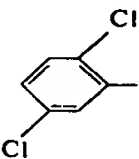

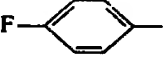
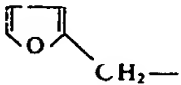
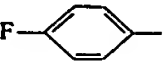
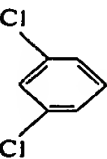
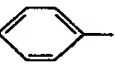

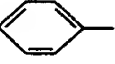
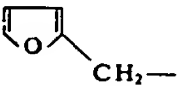
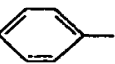


Beispiel Nr.	R <sup>I</sup>	Ar <sup>I</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(VI-107)			138
(VI-108)			93-94
(VI-109)			127
(VI-110)			127
(VI-111)			163-166
(VI-112)			111-112
(VI-113)			144-145
(VI-114)			130
(VI-115)			147
(VI-116)			220-225
(VI-117)			178
(VI-118)			178

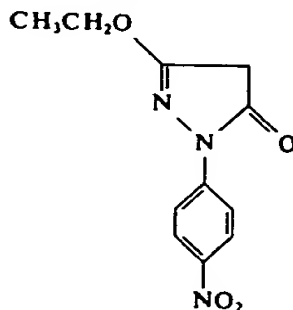
Beispiel Nr.	R <sup>I</sup>	Ar <sup>I</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(VI-119)			205
(VI-120)			184
(VI-121)			188
(VI-122)			181
(VI-123)			202
(VI-124)			165
(VI-125)			189
(VI-126)			155-157
(VI-127)			135
(VI-128)			115
(VI-129)			107

Beispiel Nr.	R <sup>I</sup>	Ar <sup>I</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(VI-130)			74
(VI-131)			132
(VI-132)			204–205
(VI-133)			203–204
(VI-134)			196–197
(VI-135)			183–184
(VI-136)			288
(VI-137)			114
(VI-138)			173–174
(VI-139)			113
(VI-140)			164
(VI-141)			94–96
(VI-142)			133–134

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	Ar <sup>1</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(VI-143)			125
(VI-144)			179
(VI-145)			135
(VI-146)	CH <sub>3</sub>		
(VI-147)			80
(VI-148)			132
(VI-149)			78
(VI-150)			128
(VI-151)			133
(VI-152)			112

Beispiel Nr.	R <sup>I</sup>	Ar <sup>I</sup>	Schmelz- punkt (°C)
(VI-153)			141-142
(VI-154)			233
(VI-155)			116
(VI-156)			196
(VI-157)			162
(VI-158)			124
(VI-159)			116
(VI-160)			143-144
(VI-161)			165
(VI-162)			93-94

## Beispiel VI-62

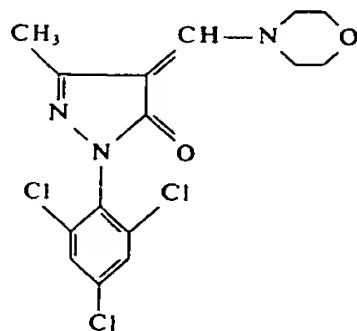


## Verfahren 4

9,3 g (0,06 Mol) 4-Nitrophenylhydrazin und 11,4 g (0,06 Mol) Ethyl- $\beta$ -diethoxyacrylat werden in 50 ml absolutem Ethanol 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 1,4 g (0,06 Mol) Natrium in 40 ml absolutem Ethanol erhitzt man weitere 20 Minuten unter Rückfluß, kühlt die Reaktionsmischung ab und säuert mit verdünnter Essigsäure an. Anschließend wird der Feststoff abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet (vgl. US-P-24 39 098).

Man erhält 11,0 g (73,6% der Theorie) 3-Ethoxy-1-(4-nitrophenyl)-pyrazolin-5-on vom Schmelzpunkt 143°C.

## Beispiel 6

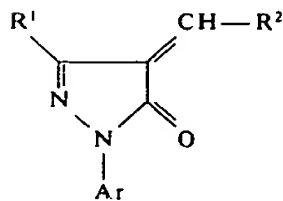


(I-1)

2,4 g (0,0079 Mol) 1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-4-formyl-3-methyl-pyrazolin-5-on werden in 100 ml Dioxan gelöst und 0,7 g (0,0079 Mol) Morpholin zugegeben. Der Ansatz wird eine Stunde auf 100°C erwärmt, danach das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Petrolether verrührt. Das Produkt wird abgesaugt und getrocknet.

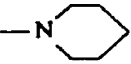
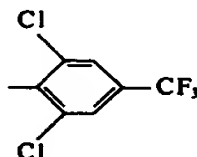
Man erhält 2,71 g (91,8% der Theorie) 1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-methyl-4-morpholinyl-methyliden-pyrazolin-5-on vom Schmelzpunkt 211–212°C.

Analog dem Herstellungsbeispiel 6 = Verbindung (I-1) können die folgenden Verbindungen der Formel (I) erhalten werden:

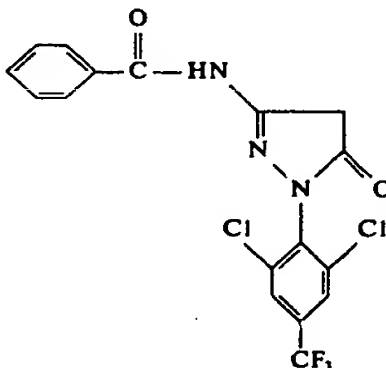


(I)

Tabelle 12

Beispiel Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar	Schmelz- punkt (°C)
(1-2)	CH <sub>3</sub>			199

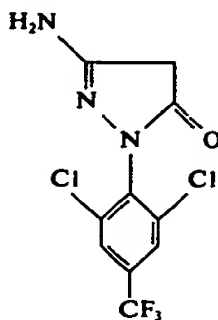
Beispiel VI-136



10 g (0,032 mol) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-3-amino-pyrazolin-5-on werden in 100 ml Dioxan aufgenommen und nach Zugabe von 4,5 g (0,032 mol) Benzoylchlorid 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung eingeeengt und mit Wasser verrührt. Der Feststoff wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Man erhält 5,2 g (= 39,1% d. Th.) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-3-Benzoylamino-pyrazolin-5-on vom Schmelzpunkt 288°C.

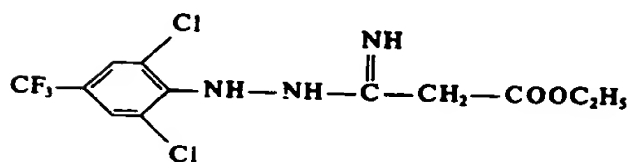
Beispiel XVIII-1



2,7 g (0,067 mol) Natrium werden in 50 ml Ethanol gelöst und anschließend werden 24 g (0,068 mol)  $\beta$ -(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenylhydrazino)- $\beta$ -imino-propionsäureethylester zugegeben. Man erhitzt eine Stunde unter Rückfluß und engt dann die Reaktionsmischung im Vakuum ein. Nach dem Aufnehmen mit Wasser wird zweimal mit Ether extrahiert und die wäßrige Phase mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und getrocknet.

Man erhält 9,6 g (45,9% d. Th.) 1-(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl)-3-amino-pyrazolin-5-on vom Schmelzpunkt 206–207°C.

## Beispiel XVII-1



73,5 g (0,3 mol) 2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenylhydrazin und 47,7 g (0,3 mol)  $\beta$ -Imino- $\beta$ -ethoxy-propionsäureethylester werden in 300 ml Toluol 1 Stunde auf Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man Petrolether zu der Reaktionsmischung und saugt den ausgefallenen Feststoff ab.

Man erhält 60,3 g (56,2% d. Th.)  $\beta$ -(2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenylhydrazino)- $\beta$ -imino-propionsäureethylester.